

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE NANOMATERIAIS PRODUZIDOS POR SÍNTESE MECÂNICA

Carlos Eduardo Maduro de Campos

Tese apresentada como parte
integrante dos requisitos necessários para
obter o título de **DOUTOR EM FÍSICA**
junto ao Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal de Santa
Catarina.

Orientador : Prof. Dr. João Cardoso de Lima

Florianópolis, 04 de Março de 2005.

CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro

Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica:

Nanomateriais, síntese mecânica e caracterização de propriedades físicas.

Carlos Eduardo Maduro de Campos - Florianópolis, 2005.

xi, 110f.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina.
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física.

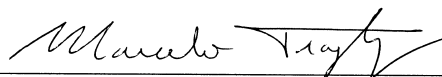
Título em inglês: Study of physical properties of nanomaterials produced by mechanical alloying.

1. Nanomateriais. 2. Mecano-síntese. 3. Altas-pressões.

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE
NANOMATERIAIS PRODUZIDOS POR SÍNTESE
MECÂNICA**

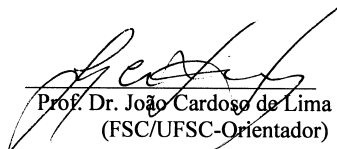
CARLOS EDUARDO MADURO DE CAMPOS

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **Doutor em Física**, na área de concentração em Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.

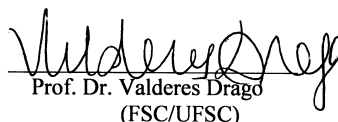


Prof. Dr. Marcelo Henrique Romano Tragtenberg
Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA



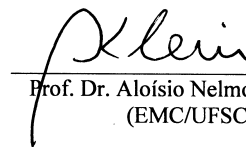
Prof. Dr. João Cardoso de Lima
(FSC/UFSC-Orientador)



Prof. Dr. Valderes Drago
(FSC/UFSC)



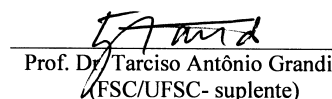
Profa. Dra. Elisa Baggio Saitovitch
(CBPF/RJ)



Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein
(EMC/UFSC)



Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
(DF-UFSCar-SP)



Prof. Dr. Tarciso Antônio Grandi
(FSC/UFSC- suplente)

À Maique e toda minha Família, em especial, à minha mãe Eloísa, meu pai José Carlos, meus irmãos Carlos Alexandre e Nils e às minhas irmãs Sandra, Adriana e Ângela. À pequena Lara e à avó Jandyra *in memoriam*.

Agradecimentos

Meus votos de gratidão à CAPES, CNPq, FINEP e FAPESP e a todos que viabilizaram, direta ou indiretamente, a realização dessa tese de Doutorado, em especial, aos Profs. João Cardoso de Lima e Tarciso A. Grandi.

Lista de Tabelas

Tabela 1 : Elementos químicos utilizados nos estudos desta tese. Em detalhe o número atômico (Z) e temperatura de fusão dos mesmos na sua rede cristalina mais estável (T_f).....	69
Tabela 2 : Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Fe-Se e suas respectivas temperaturas de fusão/transformação (T_f).	72
Tabela 3 : Parâmetros Mössbauer para amostras $Fe_{25}Se_{75}$ em função do tempo de moagem: deslocamento isomérico (IS) relativo ao absorvedor α -Fe, desdobramento de quadrupolo (QS), largura de linha (Γ), campo magnético hiperfino (HF) e área de absorção relativa. ...	79
Tabela 4 : Parâmetros Mössbauer para cotas da amostra $Fe_{25}Se_{75}$ moída 72 h e tratada a diferentes temperaturas de recozimento por 90 minutos: deslocamento isomérico (IS) relativo ao absorvedor α -Fe, desdobramento de quadrupolo (QS), largura de linha (Γ), campo magnético hiperfino (HF) e área de absorção relativa.....	81
Tabela 5: Parâmetros Mössbauer para amostras $Fe_{75}Se_{25}$ em função do tempo de moagem: deslocamento isomérico (IS) relativo ao absorvedor α -Fe, desdobramento de quadrupolo (QS), largura de linha (Γ), campo magnético hiperfino (HF) e área de absorção relativa...	91
Tabela 6: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Co-Se e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).....	94
Tabela 7: Parâmetros Raman para elementos de partida (c-Se e c-Co) e amostras $Co_{75}Se_{25}$ em função do tempo de moagem: frequência Raman (ω) e largura de linha (Γ) medidas em cm^{-1} e intensidades relativas (I/I_n).	103
Tabela 8: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Ni-Se e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).	105
Tabela 9 : Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Zn-Se(O) e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).	127
Tabela 10: Parâmetros Raman para o Se e amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01 e ZnSe-velha-tt: frequência Raman (ω) e largura de linha (Γ) medidas em cm^{-1} e intensidades relativas (I/I_n).	131
Tabela 11: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Ga-Se e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).....	139
Tabela 12: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Cu-Ti e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).....	150
Tabela 13: Parâmetros estruturais da fase amorfa obtida da mistura $Cu_{64}Ti_{36}$ moída 15 h.	152
Tabela 14 : Parâmetros estruturais das fases amorfas $MT_{\sim 60}Ti_{\sim 40}$ obtidas por SM no LSCM (MT=Fe, Co, Ni).	153
Tabela 15: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Co-Nb e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).....	156
Tabela 16: Parâmetros estruturais da liga amorfa $Co_{25}Nb_{75}$	158
Tabela 17: Parâmetros estruturais da fase GaSe amorfa obtida da mistura $Ga_{50}Se_{50}$ moída 15 h.	177

Lista de Figuras

Figura 1: Modelo bidimensional de NM. Os átomos dos cristais são representados pelos círculos pretos. Os círculos vazios representam as regiões de contorno.	7
Figura 2: Função probabilidade $P(r)$ para distância interatômica que expressa a probabilidade de um determinado átomo estabelecer uma ligação a uma determinada distância r . (a) Estrutura cristalina com ordem de longo alcance; (b) estrutura amorfa com ordem de curto alcance; (c) estrutura sem ordem nem de longo nem curto alcance.	8
Figura 3: Modelo estrutural esquemático da solução sólida Fe-Ag. Os círculos cheios representam os nanocristais de Fe e os vazios representam os nanocristais de Ag. Nas regiões interfaciais entre os nanocristais de Fe e Ag ocorre a formação de soluções sólidas dos dois elementos.	13
Figura 4: Esquema ilustrando os procedimentos adotados nessa tese para produzir <i>nanomateriais</i> por SM. À esquerda, foto do recipiente de aço inox e bolas usadas para moer. À direita, foto do moinho de agitação de alta energia modelo SPEX 8000.	33
Figura 5 : Representação gráfica da Lei de Bragg.	38
Figura 6: Diagrama esquemático de uma célula DSC do tipo disco.	45
Figura 7 : Diagrama de possíveis fenômenos decorrentes da interação da radiação com a matéria.	48
Figura 8 : Arranjo experimental de um espectrômetro Raman.	50
Figura 9: Espectros Mössbauer: (a) caso particular: absorvedor tem a mesma envoltória eletrônica que a fonte \Rightarrow singleto centrado em 0 mm/s; (b) dubleto devido ao desdobramento quadrupolar e, (c) sexteto devido ao efeito Zeeman nuclear.	51
Figura 10 : Princípios físicos e resultados da espectroscopia de absorção de raios-X (XAS). ...	54
Figura 11 : Representação gráfica dos fenômenos decorrentes da absorção de raios-X pela matéria.	55
Figura 12 : Arranjos experimentais XAS em modo clássico e dispersivo.	58
Figura 13: Desenho ilustrativo da montagem dos diamantes, junta, amostra e rubi numa cela convencional.	60
Figura 14: Tipos de células/atuadores de pressão: Alavanca (a), três parafusos (b) e membrana (c).	61
Figura 15: Controlador/medidor de pressão acoplado a uma garrafa de gás nobre (He) comprimido. A esquerda é possível observar uma cela diamante acoplada ao sistema controlador/medidor pelo tubo capilar.	61
Figura 16: Figura ilustrando a junta porta-amostra (modelada e furada), os diamantes e o resultado final visto através do furo do porta-amostra contendo a amostra, ponta de prova e meio transmissor.	62
Figura 17 : Diagrama de fases possíveis ao sistema Fe-Se por técnicas baseadas em fusão.	71
Figura 18: Padrões de XRD da liga $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. Linha sobreposta representa o padrão XRD ajustado pelo método Rietveld.	73
Figura 19: Curvas DSC da liga $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moída por diferentes períodos de tempo.	74
Figura 20: Espectros Raman da amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moída por diferentes períodos de tempo.	75
Figura 21: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) da amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ em função do tempo de moagem.	76
Figura 22: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) da amostra moída 72 h antes e depois do tratamento térmico de 90 minutos a 200 °C e a 400 °C.	81
Figura 23: (a) Medidas do ciclo completo de histerese das amostras de $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 3 h, 10 h, 20 h, 52 h, 62 h e 72 h realizadas a temperatura ambiente. (b) Magnetização de saturação em função do tempo de moagem.	82
Figura 24: Espectros XAS em função da pressão para as duas amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas (20 h e 72 h) divididos em regiões XANES e EXAFS.	83
Figura 25: Funções Transformadas de Fourier, $FT(d)$, em função da pressão para as amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 20 h e 72 h.	84

Figura 26: Sinais EXAFS filtrados $\chi(k)$ das amostras Fe ₂₅ Se ₇₅ moídas 20 h (linhas sólidas) e 72 h (linhas tracejadas) como função da pressão. Os símbolos cheios e vazios representam os espectros ajustados para as amostras moídas 20 h e 72 h, respectivamente.	85
Figura 27: Distância interatômica média (d) e fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) para as amostras Fe ₂₅ Se ₇₅ moídas 20h (■) e 72 h (○) como função da pressão.	86
Figura 28: Padrões XRD da liga Fe ₇₅ Se ₂₅ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. A linha tracejada (topo) é o padrão de XRD da liga Fe ₂₅ Se ₇₅ moída 72 h. Os símbolos representam as fases: ○ FeSe ₂ ortorrômbica, ■ magnetita Fe ₃ O ₄ , Δ Fe ₇ Se ₈ hexagonal.	87
Figura 29: Curves DSC para as amostras Fe ₇₅ Se ₂₅ em função do tempo de moagem. Linhas tracejadas são as curvas DSC das amostras Fe ₂₅ Se ₇₅ moídas 20 h e 72 h.	89
Figura 30: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) da amostra Fe ₇₅ Se ₂₅ em função do tempo de moagem.	90
Figura 31: Espectros Raman da mistura Fe ₇₅ Se ₂₅ em função do tempo de moagem. Os espectros dos materiais puros são assinalados como c-Fe e c-Se. As linhas tracejadas são os espectros de amostras Fe ₂₅ Se ₇₅ moídas.	92
Figura 32: Diagrama de fases possíveis ao sistema Co-Se por técnicas baseadas em fusão.	93
Figura 33: Padrões XRD da liga Co ₂₅ Se ₇₅ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. Linhas representam os padrões ajustados pelo método Rietveld.	94
Figura 34: Curvas DSC da liga Co ₂₅ Se ₇₅ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo.	96
Figura 35: Espectros Raman dos reagentes puros (c-Se e c-Co) e da liga Co ₂₅ Se ₇₅ moída por diferentes períodos de tempo.	97
Figura 36: Padrões de XRD da mistura Co ₇₅ Se ₂₅ inicial (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. A linha sobreposta representa um dos padrões ajustados pelo método Rietveld.	99
Figura 37: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustado (linha) da amostra Co ₇₅ Se ₂₅ em função do tempo de moagem.	100
Figura 38: Curvas DSC da mistura Co ₇₅ Se ₂₅ inicial (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo.	101
Figura 39: Espectros Raman dos elementos Se e Co puros e da mistura Co ₇₅ Se ₂₅ moída por diferentes períodos de tempo.	102
Figura 40: Diagrama de fases possíveis ao sistema Ni-Se por técnicas baseadas em fusão.	104
Figura 41: Padrões de XRD da mistura Ni ₂₅ Se ₇₅ inicial (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. As linhas sobrepostas representam os padrões ajustados pelo método Rietveld. Os símbolos representam as fases: ○ Ni e ■ NiSe ₂	105
Figura 42: Micrografia TEM da amostra Ni ₂₅ Se ₇₅ moída 92 h e dois difratogramas de elétrons – SAED (b, c) medidos nas áreas assinaladas.	107
Figura 43: Curvas DSC da mistura Ni ₂₅ Se ₇₅ moída por diferentes períodos de tempo.	109
Figura 44: Espectros XAS da mistura Ni ₂₅ Se ₇₅ moída 92h em função da pressão.	110
Figura 45: Funções Transformadas de Fourier, FT(d), em função da pressão para a amostra Ni ₂₅ Se ₇₅ moída 92 h.	110
Figura 46: Funções EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais e ajustadas (símbolos) em função da pressão para a amostra Ni ₂₅ Se ₇₅ moída 92 h.	111
Figura 47: Variação do fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) e da distância interatômica relativa (d/d_0) em função da pressão para a amostra Ni ₂₅ Se ₇₅ moída 92 h.	111
Figura 48: Espectros Raman (em condições normais de pressão e temperatura) dos elementos Se e Ni puros e das amostras Ni ₂₅ Se ₇₅ moídas.	113
Figura 49: Espectros Raman da amostras Ni ₂₅ Se ₇₅ moída 92 h em função da pressão e a temperatura ambiente.	114
Figura 50: Curvas de dispersão das linhas Raman da amostra Ni ₂₅ Se ₇₅ moída 92 h em função da pressão.	115
Figura 51: Padrões XRD para a mistura Ni ₇₅ Se ₂₅ como função do tempo de moagem.	117
Figura 52: Imagem TEM com escala de 200 nm (a), difração de elétrons – SAED (b) e espectro EDX (c) para a amostra Ni ₇₅ Se ₂₅ moída 70 h.	119
Figura 53: Curvas DSC para a mistura Ni ₇₅ Se ₂₅ como função do tempo de moagem.	120

Figura 54: Espectros XAS da mistura Ni ₇₅ Se ₂₅ moída 70 h em função da pressão.....	121
Figura 55: Funções Transformadas de Fourier, FT(<i>d</i>), em função da pressão para a amostra Ni ₇₅ Se ₂₅ moída 70 h.	122
Figura 56: Funções EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais e ajustadas (símbolos) em função da pressão para a amostra Ni ₇₅ Se ₂₅ moída 70 h.	122
Figura 57: Variação dos fatores pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) e das distâncias interatômicas relativas (<i>d</i> / <i>d</i> ₀) em função da pressão para as fases Ni <i>fcc</i> (■) e Ni ₃ Se ₂ (○) encontradas na amostra Ni ₇₅ Se ₂₅ moída 70 h.	123
Figura 58: Espectros Raman dos elementos Se e Ni puros e das amostras Ni ₇₅ Se ₂₅ moídas, em condições normais de pressão e temperatura.	124
Figura 59: Espectros Raman da amostra Ni ₇₅ Se ₂₅ moída 70 h em função da pressão.....	125
Figura 60: Padrões XRD da amostra ZnSe-97-velha recozida a 196 °C (a) e da amostra ZnSe-velha-tt (b). Triângulos e círculos representam as posições dos picos de difração das fases Se trigonal e ZnO, respectivamente.	128
Figura 61: Curvas DSC das amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01, ZnSe-velha-tt e do resíduo do tratamento térmico (tt).	129
Figura 62: Espectros Raman dos elementos de partida Se (a) e Zn (b) e das amostras ZnSe-01 (c), ZnSe-97-velha (d) e ZnSe-velha-tt (e).....	130
Figura 63: Espectros Raman da amostra ZnSe-01 em função da pressão.....	132
Figura 64: Espectros Raman da amostra ZnSe-velha-tt em função da pressão.....	133
Figura 65: Espectros XAS da amostra ZnSe-01 em função da pressão.	135
Figura 66: Funções transformada de Fourier para a amostra ZnSe-01 em função da pressão. .	136
Figura 67: Funções EXAFS filtrada experimental (linhas) e ajustada (símbolos) para a amostra ZnSe-01 em função da pressão.	136
Figura 68: Fatores pseudo-Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) e distância interatômica média (<i>d</i>) para a amostra ZnSe-01 em função da pressão.....	137
Figura 69: Diagrama de fases possíveis ao sistema Ga-Se por técnicas baseadas em fusão.....	139
Figura 70: Padrões XRD do Se e da mistura Ga ₂₀ Se ₈₀ moída 0.5 h e 120 h.....	140
Figura 71: Curvas DSC da mistura Ga ₂₀ Se ₈₀ moída 32 h e 120 h.	141
Figura 72: Espectros Raman do Se e da mistura Ga ₂₀ Se ₈₀ moída 120 h. A linhas sobrepostas representam os ajustes usando funções Lorentzianas.	141
Figura 73: Espectros Raman da mistura Ga ₄₀ Se ₆₀ moída 10 h em função da pressão.....	143
Figura 74: Espectros Raman da mistura Ga ₄₀ Se ₆₀ moída 10 h após tratamento térmico (450 °C/6 h) em função da pressão.....	144
Figura 75: Padrões de XRD do Se puro (c-Se) e da liga Ga ₅₀ Se ₅₀ moída por diferentes períodos de tempo.....	145
Figura 76: Curvas DSC da amostra Ga ₅₀ Se ₅₀ moída por diferentes períodos de tempo.....	146
Figura 77: Espectros Raman dos reagentes puros (c-Se e c-Ga) e da liga Ga ₅₀ Se ₅₀ moída por diferentes períodos de tempo.	147
Figura 78: Espectros Raman da mistura Ga ₅₀ Se ₅₀ moída 15 h em função da pressão.....	148
Figura 79: Diagrama de fases possíveis ao sistema Cu-Ti por técnicas baseadas em fusão.	149
Figura 80: Padrão XRD da mistura Cu ₆₄ Ti ₃₆ moída 10 h e 15 h.	150
Figura 81: Espectros XAS da mistura Cu ₆₄ Ti ₃₆ moída 15 h nas bordas K do Ti e Cu.	151
Figura 82 : Oscilações EXAFS $\chi(k)$ da liga amorfa Cu ₆₄ Ti ₃₆ nas bordas K do Cu e Ti.	151
Figura 83: Funções transformada de Fourier da liga amorfa Cu ₆₄ Ti ₃₆ nas bordas K do Cu (acima) e Ti.	152
Figura 84 : Sinais EXAFS $\chi(k)$ filtrados da liga amorfa Cu ₆₄ Ti ₃₆ nas bordas K do Cu e Ti. símbolos representam os sinais ajustados.	153
Figura 85: Diagrama de fases possíveis ao sistema Co-Nb por técnicas baseadas em fusão....	155
Figura 86: Fator de estrutura <i>S(k)</i> extraído do padrão XRD da mistura Co ₂₅ Nb ₇₅ moída 37 h. Linha sobreposta representa o fator de estrutura simulado pelo método AHS.	157
Figura 87: Funções distribuição radial <i>G(r)</i> experimental (linha tracejada) e calculada pelo modelo AHS <i>G^{AHS}(r)</i> (linha cheia).	158
Figura 88: Representação gráfica da conversão do espectro XAS do espaço real (<i>E</i>) para o espaço recíproco (<i>k</i>) usando a Eq. 14.	170

Figura 89: Funções transformada de Fourier de um sinais senoidais: infinito e limitado por funções de empacotamento (janelas).	171
Figura 90: Representação gráfica das contribuições das esferas de coordenação à função transformada de Fourier do sinal EXAFS.	172
Figura 91: Padrões XRD da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 1 h e 10 h (antes e depois do tratamento térmico). As linhas sobrepostas representam os padrões ajustados usando o método Rietveld.	173
Figura 92: Curvas DSC da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 1 h e 10 h.	175
Figura 93: Oscilações EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais (linhas) e ajustadas (símbolos) da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h.	176
Figura 94: Fatores de estrutura $S(k)$ experimental (linhas) e ajustado por RMC (símbolos) para a da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h.	178
Figura 95: Funções distribuição radial parciais $G_{ij}(r)$ da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h.	180
Figura 96: :Tetraédros ligados pelo vértice (<i>corner-sharing</i> : CS), bitetraédros ligados pelas arestas (<i>edge-sharing</i> : ES) e unidades tipo-etano (ETH).	181
Figura 97: Espectros Raman dos elementos de partida (c-Se e c-Ge) e das misturas $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ moídas 40 h e 50 h, respectivamente.	183

Resumo

A síntese e o estudo de *nanomateriais* tem gerado enorme interesse do ponto de vista científico, e uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas ao longo das últimas duas décadas. Os trabalhos dessa tese de doutoramento produziram *nanomateriais* por Síntese Mecânica e suas propriedades físicas em condições ambiente e, em alguns casos sob altas pressões, foram estudadas pelas seguintes técnicas experimentais: difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura, fluorescência de raios-X com energia dispersiva, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, absorção de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, altas pressões com cela diamante e refinamento de estrutura usando o método Rietveld. As seguintes ligas binárias foram produzidas: $MT_{25}Se_{75}$, $MT_{75}Se_{25}$ ($MT = Fe, Co \text{ e } Ni$), $ZnSe$, $Ga_{20}Se_{80}$, $GaSe$, $Cu_{36}Ti_{64}$, $Co_{25}Nb_{75}$, e $Co_{25}Nb_{75}$, e suas propriedades físicas foram comparadas com aquelas das ligas de mesma composição química produzidas por outras técnicas citadas nos diagramas de fase desses sistemas binários.

A influência da estrutura atômica da componente interfacial nas propriedades físicas dos *nanomateriais* produzidos por Síntese Mecânica foram avaliadas. Além disso, a contaminação proveniente do meio de moagem (basicamente, Fe, Cr, Ni e O) foi cuidadosamente estudada para cada uma das amostras produzidas.

Para as ligas intermetálicas amorfas ($Cu_{64}Ti_{36}$ e $Co_{25}Nb_{75}$) foram observados desvios das suas propriedades físicas (variações da ordem química local, por exemplo) em função do método de síntese usado. Já no caso de semicondutores amorfos produzidos por Síntese Mecânica, como o $GeSe$ e $GaSe$, foram observadas ligações homopolares (“proibidas”) na primeira esfera de coordenação. No caso dos *nanocristais* foram observadas transições de fase interessantes com o aumento do tempo de moagem.

Os testes sob altas pressões mostraram a grande influência da redução do tamanho de cristalitos nas transições de fase induzidas por pressão (especialmente aquelas do Se e do $ZnSe$), bem como serviram para estimar este parâmetro termodinâmico durante o processo de Síntese Mecânica.

Os *nanomaterias* produzidos e apresentados nessa tese apresentaram diferenças nas suas propriedades físicas com relação aquelas das ligas de mesma composição química produzidas por outras técnicas, tanto em condições ambiente quanto em altas pressões. Além disso, os trabalhos dessa tese abriram caminho para utilização de uma poderosa ferramenta experimental pouco explorada no Brasil, a cela de pressão.

Abstract

Synthesis and study of *nanomaterials* have generated great interest by the scientific point of view, and several new possibilities of technological applications during the last two decades. The works of this Doctoral thesis produced *nanomaterials* by Mechanical Alloying and their physical properties at ambient and, in some cases at high pressure conditions, were studied by the following experimental techniques: x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, energy dispersive x-ray fluorescence, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, absorption x-ray spectroscopy, transmission electronic microscopy, high pressures with diamond anvil cell and structural refinements using Rietveld method. The following binary alloys were produced: $\text{MT}_{25}\text{Se}_{75}$, $\text{MT}_{75}\text{Se}_{25}$ (MT = Fe, Co and Ni), ZnSe, $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$, GaSe, $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{64}$, $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, and $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, and their physical properties were compared with those of alloys having equal chemical composition produced by other techniques cited in the phase diagrams of these binary systems.

The influences of atomic structure of interfacial component on the physical properties of *nanomaterials* produced by Mechanical Alloying were investigated. Moreover, the contamination from media milling (basically, Fe, Cr, Ni and O) was carefully studied for each one of the produced samples.

For the intermetallic amorphous alloys ($\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ e $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$) physical properties (chemical short range order, for instance) deviations were observed as a function of the synthesis method used. In the case of amorphous semiconductor produced by Mechanical Alloying, such as GeSe and GaSe, homopolar bondings (“forbidden”) in the first coordination shell were observed. In the case of nanocrystals interesting phase transitions as function of milling time were observed.

The high pressure tests showed a huge influence of the crystallite size reduction on the pressure-induced phase transitions (especially for Se and ZnSe samples), as well as, they served to estimate this thermodynamic parameter during Mechanical Alloying process.

The *nanomaterials* produced and presented in this thesis showed differences in their physical properties as compared to alloys of equal chemical composition produced by other techniques, both at ambient and high-pressure conditions. Furthermore, the work of this thesis opened field to utilization of a powerful experimental tool not so much explored in Brazil, the pressure anvil cell.

ÍNDICE

<i>Agradecimentos</i>	<i>ii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>iii</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>iv</i>
<i>Resumo</i>	<i>viii</i>
<i>Abstract</i>	<i>ix</i>
<i>Motivação científica</i>	<i>1</i>
<i>Introdução</i>	<i>2</i>
<i>O que são nanomateriais?</i>	<i>7</i>
I.1 Estrutura	<i>7</i>
I.2 Propriedades	<i>11</i>
<i>Métodos de síntese de nanomateriais</i>	<i>20</i>
II.1 Síntese mecânica.....	<i>21</i>
II.1.1 Variáveis do processo	<i>22</i>
II.1.2 Contaminação.....	<i>29</i>
II.1.3 Procedimentos experimentais adotados nessa tese	<i>32</i>
II.2 Geração de precipitados nanométricos	<i>34</i>
II.3 Deposição de precipitados	<i>35</i>
II.4 Sol-gel	<i>36</i>
<i>Técnicas usadas na caracterização de nanomateriais</i>	<i>38</i>
III.1 Difração de raios-X:	<i>38</i>
III.1.1 Ajustes dos padrões de raios-X.....	<i>39</i>
III.2 Calorimetria diferencial de varredura	<i>44</i>
III.3 Análises químicas.....	<i>46</i>
III.4 Espectroscopia Raman	<i>47</i>

III.5 Espectroscopia Mössbauer	50
III.6 Espectroscopia de absorção de raios-X	53
<i>III.6.1 XAS em modo dispersivo para estudos sob altas pressões</i>	<i>57</i>
III.7 Medidas sob altas pressões usando celas diamante	59
III.8 Equipamentos usados e Colaborações	64
<i>Resultados e Discussões.....</i>	<i>69</i>
IV.1 Ligas nanocristalinas	70
IV.1.1 Sistema Fe-Se.....	70
IV.1.2 Sistema Co-Se.....	93
IV.1.3 Sistema Ni-Se.....	104
IV.1.4 Sistema Zn-Se.....	126
IV.2 Ligas amorfas	138
IV.2.1 Sistema Ga-Se.....	138
IV.2.2 Sistema Cu-Ti.....	149
IV.2.3 Sistema Co-Nb.....	155
<i>Artigos completos publicados em periódicos.....</i>	<i>162</i>
<i>Conclusões.....</i>	<i>165</i>
<i>Perspectivas</i>	<i>167</i>
<i>ANEXO I: Fator de estrutura e função distribuição radial ...</i>	<i>168</i>
<i>ANEXO II: Tratamento de dados XAS</i>	<i>170</i>
<i>ANEXO III: Análises complementares da liga $Ga_{40}Se_{60}$.....</i>	<i>173</i>
<i>ANEXO IV: Análises complementares da liga $Ga_{50}Se_{50}$.....</i>	<i>176</i>
<i>ANEXO V: Medidas Raman das ligas Ge_xSe_{1-x} ($x=20$ e 30)... </i>	<i>181</i>
<i>Referências bibliográficas</i>	<i>184</i>

Motivação científica

O estudo estrutural de *nanomateriais* tem gerado enorme interesse do ponto de vista científico, e uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas ao longo das últimas duas décadas [1]. Porém, existem alguns pontos de controvérsia que ainda não foram totalmente elucidados, como é o caso da estrutura atômica na componente interfacial (formada pelos contornos de grãos, interfases, lacunas, etc.), a qual possui pelo menos duas interpretações plausíveis reportadas na literatura [2-5]. Outro ponto de controvérsia envolve desvios das propriedades físicas das ligas intermetálicas amorfas, tais como *MT-Ti*, onde *MT* = Cu, Ni, Co e Fe [6-8], as quais estão associadas com variações da ordem química local devido ao método de preparação usado. Já no caso de materiais semicondutores amorfos, como o GeSe e GaSe, a controvérsia envolve a existência de ligações homopolares no arranjo atômico local (primeira esfera de coordenação) [9-13]. Além disso, a determinação dos desvios das propriedades físicas dos *nanomateriais* em função do tamanho de partícula é um grande desafio experimental, especialmente pelas dificuldades de se compreender a contribuição da componente interfacial e de se determinar o tamanho de partícula, mesmo usando técnicas tal como microscopia eletrônica. As condições termodinâmicas alcançadas durante a Síntese Mecânica de *nanomateriais* também são motivo de grande controvérsia na literatura. Alguns artigos relatam temperaturas superiores a 500 °C [14, 15], enquanto outros relatam que as temperaturas não ultrapassam os 50 °C [16]. Já no que concerne valores da pressão, a literatura ainda é carente, raramente relatam alguns valores, acredita-se que a pressão alcançada durante a Síntese Mecânica não ultrapasse os 6 GPa [17, 18]. A caracterização química e estrutural de ligas produzidas por Síntese Mecânica, em condições ambiente e em condições extremas, bem como sua comparação com ligas produzidas por outras técnicas, é extremamente importante para elucidação de algumas dessas controvérsias e, principalmente para o entendimento das propriedades físicas dos *nanomateriais*.

Introdução

O estado de mínima energia livre em um sólido à baixas temperaturas é um cristal perfeito. Porém, na realidade todos os materiais possuem imperfeições, mesmo aquele produzido pelos processos mais sofisticados de fabricação, tais como deposição epitaxial por feixe molecular (MBE) e deposição química molecular de fase gasosa (MOCVD). As imperfeições podem ser divididas em duas classes: *i)* as introduzidas pelo aquecimento do sólido e posterior congelamento do estado de desordem (solidificação rápida - *quenching*), *ii)* as introduzidas pela incorporação de defeitos (contornos de grãos, vacâncias, discordâncias, etc.). As mudanças estruturais causadas pela incorporação de defeitos diferem das mudanças causadas por solidificação rápida, pois a desordem decorrente do resfriamento está ligada a energia térmica armazenada no material, enquanto que a desordem causada pela introdução de defeitos se deve a incompatibilidade dos defeitos com a rede cristalina, ou seja, o processo independe de energia térmica.

As técnicas de fabricação de *nanomateriais* podem ser divididas em três categorias básicas: a vácuo (pulverização, *laser ablation*, etc.), fase gasosa (condensação de gás.) e fase condensada (processos de redução em solução aquosa com aquecimento e solidificação rápida) [2]. Porém, existem outros métodos de fabricação muito eficientes, como é o caso da Síntese Mecânica (SM) [19, 20] e deposição química de fase gasosa (CVD). A SM, em particular, se baseia na redução do tamanho de grãos de amostras policristalinas para uns poucos nanômetros, através de severas deformações mecânicas usando moinho de esferas de alta energia. As repetidas colisões das esferas com as partículas do material geram um pó compósito, onde ocorre a reação de estado sólido. Portanto, o processo de fabricação por SM usado nesse trabalho se enquadra na classe de processos independentes de temperatura (cujas imperfeições geradas se enquadram na classe *ii*).

Do ponto de vista estrutural, *nanomateriais* são descritos por modelos que consideram a existência de, basicamente, duas componentes distintas: uma cristalina que preserva as características estruturais dos cristais na forma volumétrica (*bulk*), com cristalitos de dimensões de alguns nanômetros, e outra composta por centros de defeitos, tais como contornos de grãos, contornos interfaciais, discordâncias, etc., a qual é chamada de interfacial. Apesar de não ter sido comprovado experimentalmente, acredita-se que os *nanovidros*, também podem ser descritos por duas componentes distintas: uma contendo arranjos atômicos ordenados apenas a curtas distâncias, a qual pode ser encontrada nos vidros fabricados por fusão, e outra contendo centros de defeitos, a qual é similar àquela presente nos materiais

nanocristalinos. A estrutura atômica desta última tem causado controvérsias na literatura. Gleiter [2, 3] a descreve baseado em um modelo gasoso, enquanto que outros autores discordam [4, 5]. Estudos existentes na literatura mostram que a densidade de interfaces presente na componente interfacial é da ordem de 10^{19} cm^{-3} , o que implica em uma alta densidade de caminhos curtos, facilitando a difusão atômica [2]. Outros estudos reportam que o número de átomos contidos em cada uma das componentes é equivalente [21]. Tendo em vista o elevado número de átomos e a elevada densidade de interfaces presentes na componente interfacial, abriu-se a possibilidade de manipular esta componente interfacial visando projetar materiais específicos, com propriedades físicas desejadas para aplicações em novos dispositivos tecnológicos. A manipulação desta componente pode ser feita, por exemplo, através de tratamentos térmicos [22, 23].

Para se estudar a estrutura e composição química dos materiais produzidos nessa tese por SM foi necessário combinar uma série de técnicas experimentais, tais como: difração de raios-X (XRD), calorimetria diferencial de varredura (DSC), fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX/EDS), espectroscopia Raman (RS), espectroscopia Mössbauer (MS), absorção de raios-X (XAS), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), ajustes pelos métodos Rietveld e Monte Carlo Reverso (RMC), etc. O procedimento de investigação das ligas produzidas nessa tese seguiu o seguinte roteiro: 1) A evolução da formação das ligas foi seguida através de medidas XRD em função do tempo de moagem da amostra; 2) realização de medidas DSC visando estudar o comportamento térmico das ligas (transição vítrea, cristalização, fusão, relaxação estrutural) e, em alguns casos, identificar contaminantes (óxidos, etc.); 3) Determinação da composição química das ligas através de análises químicas (EDX, espectroscopia de absorção – AES e espectroscopia de massa – ICP/MS). Para algumas ligas foram realizadas medidas de microscopia eletrônica (HRTEM), visando quantificar a composição química local, distribuição de tamanho de partículas e microanálises estruturais (difração de elétrons em área selecionada – SAED); 4) No caso de ligas contendo Fe foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer visando investigar suas propriedades magnéticas. Para as outras ligas a MS foi usada para avaliar possíveis contaminações de Fe proveniente do meio de moagem; 5) Para algumas amostras foram realizados estudos estruturais mais detalhados, inclusive em condições extremas de pressão, visando investigar possíveis desvios na ordem química de curto alcance e nas propriedades vibracionais (ópticas). Estes dois tópicos serão discutidos em detalhes a seguir.

A determinação da ordem química de curto alcance de uma liga binária requer o conhecimento dos números de coordenação e distância entre primeiros vizinhos. Assim, a

espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) vem a ser uma das técnicas mais adequadas para elucidar este problema, pois permite que o arranjo atômico em torno de cada um dos elementos da liga seja investigado. Muitos estudos vêm sendo publicados acerca de análises dos espectros XAS de materiais amorfos produzidos por SM [24-26]. Porém, pouquíssimos dos artigos fornecem uma determinação estrutural do arranjo atômico local. Isto se deve, provavelmente, a dificuldade de extrair as funções de distribuição radial parciais partir de resultados XAS, XRD e difração de nêutrons (ND). Neste caso a modelagem estrutural usando dinâmica molecular (MD) [27], modelo de esferas rígidas (AHS) [28] e o método Monte Carlo Reverso (RMC) [29] podem ser alternativas para solucionar o problema. Isto mostra que o arranjo estrutural local de ligas amorfas pode ser determinado através da combinação de técnicas experimentais (XAS e XRD) e técnicas de modelagem estrutural.

Para se tentar compreender a importância dos efeitos do tamanho finito de grãos (nanômetros) e da desordem química/estrutural em semicondutores, diversos experimentos envolvendo o estudo da dependência dos espectros vibracionais com tamanho de grão e com os diferentes graus de desordem vêm sendo desenvolvidos através do uso da técnica de espalhamento Raman [30, 31]. Neste contexto, os espectros Raman de *nanomateriais* mostram aspectos importantes de assimetria e alargamento das linhas Raman, os quais têm sido interpretados como efeitos decorrentes da relaxação das regras de seleção Raman e/ou surgimento de fônons nas superfícies dos grãos. A técnica Raman é muito útil no acompanhamento do processo de fabricação de materiais amorfos por SM, uma vez que esta técnica é capaz de determinar a existência de modos vibracionais provenientes de uma pequena quantidade de material cristalino embebido na matriz amorfa, fato que não pode ser facilmente confirmado através de medidas XRD. Além disso, o espalhamento Raman exerce caráter crucial na determinação da natureza molecular da estrutura adotada por alguns materiais semicondutores, como é o caso do Se e seus compostos, bem como permite identificar a presença óxidos, geralmente formados na superfície de materiais reativos, tais como os metais.

Os assuntos abordados nessa tese de doutoramento são apresentados em cinco capítulos. No capítulo I são apresentados os conceitos básicos que definem os *nanomateriais* do ponto de vista estrutural e possíveis desvios de suas propriedades físicas decorrentes da influência da componente interfacial. No capítulo II são descritos alguns dos métodos empregados na síntese de *nanomateriais*, em particular é dada ênfase ao método de Síntese Mecânica, o qual foi usado nessa tese. No capítulo III são apresentadas as técnicas experimentais e de simulação/ajuste empregadas na caracterização das ligas produzidas e as

informações básicas que podem ser extraídas de cada uma delas. O capítulo IV descreve os resultados da caracterização dos *nanomateriais* produzidos. Para melhorar a apresentação, este capítulo está dividido em duas partes: *i)* ligas *nanocristalinas* e *ii)* ligas amorfas. Para finalizar, o Capítulo V mostra as conclusões gerais obtidas. Também são apresentadas algumas das perspectivas de futuros estudos que complementarão alguns dos resultados apresentados nessa tese.

Capítulo I

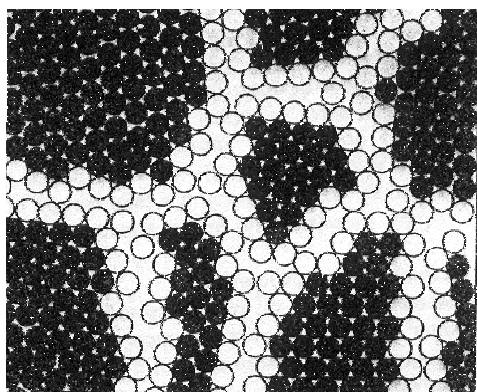
O que são *nanomateriais*?

Nanomateriais (NM) são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões físicas na escala de algumas dezenas de nanômetros. Além disso, a dimensionalidade dos sistemas *nanoestruturados* pode mudar. Por exemplo, no caso de sistemas com alta simetria em um determinado plano (direção), os fenômenos físicos poderão ser estudados interpretando os sistemas como bidimensionais (unidimensionais) [2].

A redução do tamanho característico dos blocos que constituem a microestrutura (tamanho de cristalito) a dimensões comparáveis aos comprimentos críticos de alguns fenômenos físicos, tais como: comprimento de coerência, livre caminho médio para elétrons e fônons, comprimentos de separação, etc; implica em modificações das propriedades físicas (mecânicas e ópticas, por exemplo) dos sólidos. Assim, os NM podem ser vistos como verdadeiros laboratórios de física quântica e promissora matéria-prima no desenvolvimento de dispositivos magnéticos, optoeletrônicos, bem como nas áreas de micro-fabricação e bioengenharia. Alguns NM apresentam mudanças nos níveis de tensão estrutural (o Ni_3Al , por exemplo [32]), já outros (como o ZnO [33, 34]) apresentam desvios do comprimento de onda para o azul em seus espectros de fotoluminescência com a redução do tamanho dos cristalitos. Nas sub-seções a seguir são apresentados maiores detalhes sobre o aspecto estrutural e propriedades físicas dos NM.

I.1 Estrutura

Do ponto de vista estrutural, materiais *nanocristalinos* podem ser divididos em duas componentes principais: uma delas cristalina com dimensões da ordem de nanômetros e que preserva a estrutura do material massivo (*bulk*); e outra interfacial, composta por centros de



defeitos, tais como lacunas, discordâncias, contornos de grãos, etc. (Figura 1). Existem relatos na literatura que sugerem a existência de materiais amorfos contendo a componente interfacial, chamados *nanovidros* [35, 36].

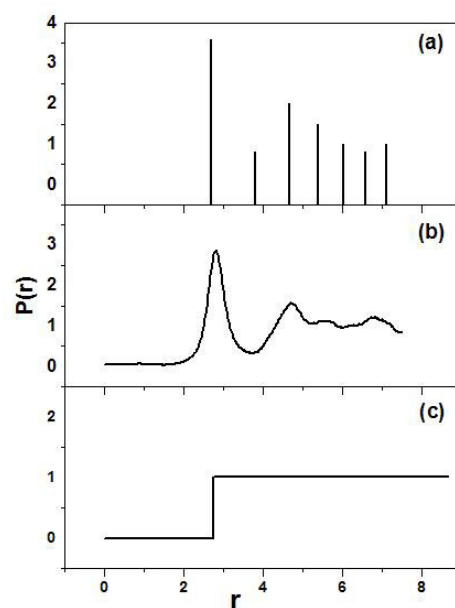
Figura 1: Modelo bidimensional de NM. Os átomos dos cristais são representados pelos círculos pretos. Os círculos vazios representam as regiões de contorno.

Durante a incorporação de defeitos em materiais policristalinos os átomos que compõem os grãos micrométricos migram para as regiões de contorno destes para formar arranjos desordenados, com isso os grãos (ordenados) tornam-se cada vez menores, chegando a atingir tamanhos nanométricos, e recebem o nome de cristalitos. Esses materiais, quando seus cristalitos são muito pequenos (<10 nm), passam a ter grandes frações de átomos nos centros de defeitos, 50% dos átomos do material, ou mais [2, 37]. Dependendo do tipo de defeito (lacunas, discordâncias, contornos de grãos, linha de defeitos, etc), materiais *nanocristalinos* com diferentes estruturas podem ser gerados pelos diferentes métodos de fabricação existentes. No entanto, todos esses materiais possuem características microestruturais em comum: uma componente cristalina e uma componente interfacial (com alta concentração de centros de defeitos).

A orientação dos cristalitos não só determina a morfologia das regiões de contorno dos grãos como também os espaçamentos interatômicos nestas. Como estas regiões estão sob o efeito do campo cristalino gerado pelos cristalitos, a orientação relativa destes cristalitos tem grande importância na determinação da estrutura da componente interfacial. As possíveis estruturas da componente interfacial podem ser, em princípio, todas diferentes. Se todos os espaçamentos atômicos nas regiões de contorno de grãos forem diferentes, não haverá qualquer espaçamento preferencial, exceção feita apenas para aquele associado com o diâmetro atômico, uma vez que a penetração atômica é proibida. Assim, como os espaçamentos atômicos possuem uma ampla distribuição de distâncias, a estrutura atômica da componente interfacial é proposta como sendo diferente daquela encontrada nos cristais (ordem de longo alcance) e nos vidros (ordem de curto alcance) [38]. As três situações são esquematicamente apresentadas na Figura 2.

Figura 2: Função probabilidade $P(r)$ para distância interatômica que expressa a probabilidade de um determinado átomo estabelecer uma ligação a uma determinada distância r . (a) Estrutura cristalina com ordem de longo alcance; (b) estrutura amorfa com ordem de curto alcance; (c) estrutura sem ordem nem de longo nem curto alcance.

A estrutura atômica da componente interfacial tem sua energia minimizada no campo de potencial gerado pelos cristais adjacentes. Como consequência, a estrutura de contornos de grãos depende da orientação relativa dos cristais adjacentes, bem como



da própria inclinação dos contornos de grãos em relação aos cristais. Em policristais convencionais, com grãos de tamanhos da ordem de micrômetros, a região do volume ocupada pela estrutura cristalina é muito maior que a região ocupada pelos centros de defeitos.

A existência da componente interfacial só pode ser visualizada indiretamente, através de comparações das propriedades físicas dos NM com aquelas de materiais massivos, uma vez que estas propriedades apresentam uma grande dependência da estrutura atômica dos centros de defeitos. Em certos casos a interpretação da contribuição da componente interfacial torna-se ambígua, como por exemplo no caso do Si nanocristalino estudado por espectroscopia Raman, onde a componente interfacial é representada por uma componente “tipicamente amorfa”. Já no caso do TiO_2 com grãos entre 10-100 nm, a fração de volume ocupada pela componente interfacial varia de 3% e 30%, porém, a espectroscopia Raman não acusou nenhuma diferença entre os espectros das amostras [2, 39]. Esta contradição só pode ser explicada considerando que a componente interfacial do TiO_2 não possui modos Raman ativos. Por outro lado, as mudanças na estrutura atômica de materiais *nanoe*struturados decorrentes da alta incorporação de centros de defeitos (interfaces incoerentes, discordâncias, vacâncias, etc.), são comumente relacionadas com excessos de energia detectados por medidas de calorimetria.

Cálculos realizados para reproduzir medidas de difração de raios-X em materiais *nanocristalinos* consideram modelos contendo uma região cristalina central circundada por camadas de células unitárias (do mesmo cristal) que possuem liberdade de deslocamento dos átomos, com variações de até 50% na distância interatômica nas camadas mais externas, representando a componente interfacial. Entretanto, existem medidas de absorção de raios-X (XAS) que contestam a validade deste modelo, principalmente no que diz respeito às variações de distância assumidas.

Estudos XAS comparando policristais e NM mostram que os espectros XAS de NM têm suas amplitudes de oscilação (região EXAFS) atenuadas proporcionalmente a fração de volume ocupada pelos centros de defeitos, uma vez que estes praticamente não contribuem para o sinal XAS observado [2, 40]. Como não foi constatada defasagem expressiva entre as oscilações no espectro do policristal e do NM, pode-se concluir que as distâncias interatômicas nos dois materiais são semelhantes. Estudos mais avançados mostram que a redução de amplitude observada é muito maior que para o caso de materiais amorfos, o que descarta a possibilidade de uma componente interfacial dessa natureza [2, 41]. Além disso, existem contribuições fortes em nível de segundos e terceiros vizinhos, o que deveria ser

drasticamente atenuado no caso da componente interfacial amorfa. Os resultados da literatura também descartam a possibilidade de explicar a componente interfacial como sendo possuidora de parâmetros de desordem (fator de Debye-Waller) elevados. Os deslocamentos quadráticos médios (estático ou dinâmico) no fator Debye-Waller não podem explicar a redução de densidade na componente interfacial (60-70% daquela reportada para materiais massivos) [2]. Medidas à baixa temperatura corroboram esta interpretação, pois a redução de amplitude para NM não mostrou nenhuma dependência com temperatura. Assim, leva-se a crer que os desvios observados para os espectros XAS de NM se devem a uma larga distribuição de distâncias interatômicas na componente interfacial.

Estudos usando técnicas de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos relatam densidades para a componente interfacial correspondentes a aproximadamente 60% daquelas reportadas para um cristal massivo de mesma composição química e ainda estimam uma espessura média de 0.5 nm para esta componente [42]. Além disso, estudos sistemáticos sobre a densificação de NM mostram que é possível recuperar os valores de densidade de materiais massivos (*bulk*) a temperaturas e pressões de sinterização muito menores do que para os policristais e, melhor, tudo isso mantendo alguns dos cristais na forma nanométrica.

É interessante ressaltar que estudos da microestrutura de NM por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) [2] sugerem uma estrutura para os contornos de grãos similar aquela observada para policristais, apesar de confirmarem tamanhos de cristalitos nanométricos. Isto pode ser explicado pelo fato de que as amostras para medidas TEM devem ter espessuras da ordem do diâmetro cristalino, o que transforma um arranjo atômico tri-dimensional em bi-dimensional. Este processo pode alterar a estrutura da componente interfacial, pois altera as forças entre os cristalitos vizinhos e induz novas forças devido à energia livre de superfície presente em amostras finas.

A consolidação é uma etapa no processo de fabricação de NM, na qual é feita a compactação das nanopartículas produzidas por métodos baseados na fusão/evaporação dos reagentes [2]. Altas pressões (de até 10 GPa) são aplicadas para obtenção de um produto com características específicas de densidade, porosidade e mecanicamente estável [43]. Estudos usando espectroscopia Mössbauer sugerem a formação crescente do volume ocupado pela componente interfacial com o aumento da pressão [2]. A explicação para este efeito, baseada em medidas TEM, consiste na ocupação das superfícies livres (como poros superficiais) pelos contornos de grãos devido à pressão. Isto indica que a componente interfacial é formada e “torna-se mais importante” durante o processo de consolidação das nanopartículas produzidas pelos métodos baseados na fusão/evaporação dos reagentes [2]. Medidas de tempo de vida de

pósitrons sugerem que existem duas contribuições: uma de vacâncias simples e outra de aglomerados de vacâncias (cerca de 8 delas). O aumento dessas contribuições com a pressão pode ser responsável pelo aumento da difusividade atômica e isto explica a rápida densificação apresentada por NM. Uma aplicação interessante para esse efeito é a catálise de processos de sinterização de materiais com altas temperaturas de fusão através da dopagem com NM, ou até mesmo a formação de ligas super-resistentes a temperaturas e pressões menores usando NM, como é feito no caso dos carbetos (WC, BC, etc.) [2].

A estabilidade térmica de NM metálicos foi aferida usando técnicas de microscopia TEM, espectroscopia de tempo de vida de pósitrons e difração de raios-X em baixos ângulos. Para NM com temperatura de fusão baixa ($<600^{\circ}\text{C}$) e cristalitos menores 12 nm foram registrados crescimentos de grãos (2x do tamanho original) a temperatura ambiente e até mais baixas no prazo de 24 horas após sua produção. Entretanto, no caso de NM com altos pontos de fusão, como o Fe, Pd e Cu, grãos menores que 10 nm são preservados até temperaturas bem acima da ambiente ($<200^{\circ}\text{C}$) e mesmo depois de prolongados períodos de tempo de tratamento térmico foram constatados aglomerados menores que 100 nm, apesar de existirem grãos bem maiores [44].

A manipulação da componente interfacial, sem a perda das características dos NM, viabiliza o desenvolvimento de materiais com propriedades físicas específicas voltados para aplicações científicas e/ou tecnológicas. Recentemente, uma técnica chamada “síntese termomecânica” foi desenvolvida no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) para produzir ligas binárias partindo de uma das componentes na forma nanométrica. [21, 45]. O processo usa a energia armazenada, via moagem mecânica, em ambas componentes, e a alta difusividade observada nos materiais *nanocristalinos*, para acelerar a reação de estado sólido, aumentando a taxa de formação das ligas.

O grande potencial de aplicação oferecido pelos NM, na forma massiva, na forma de compósitos, na forma de material de revestimento, e na fabricação de dispositivos magnéticos, optoeletrônicos, bem como nas áreas de micro-fabricação e bioengenharia, tem sido largamente reconhecido pela indústria mundial .

I.2 Propriedades

As propriedades físicas de um sólido (difusão, solubilidade, calor específico, entropia, expansão térmica, absorção óptica e infravermelho, magnéticas, elétricas, mecânicas) dependem, principalmente, do tamanho e da composição química da estrutura atômica deste.

Materiais *nano*estruturados são sérios candidatos a apresentar novas propriedades físico-químicas. Efeitos da redução de tamanho, mudança de dimensionalidade e da mistura de diferentes elementos químicos estão diretamente relacionados com a ativação e controle das novas propriedades destes compostos. Existem muitos artigos de revisão na literatura que descrevem exhaustivamente as propriedades de NM [2, 37, 46-48]. Baseado nessas referências, são apresentados a seguir, de maneira sucinta, alguns exemplos de propriedades físicas tocadas pelos efeitos de redução das dimensões físicas do material.

Auto- difusão:

As numerosas interfaces dos NM propiciam uma alta densidade de caminhos curtos de difusão. Então, estes materiais apresentam auto-difusividade maior que aquela reportada para os policristais convencionais de mesma composição química. As difusividades medidas para os NM podem ultrapassar em até 20 ordens de grandezas que aquelas medidas para policristais, abrindo uma ampla aplicabilidade tecnológica destes materiais em áreas que requerem sólidos com alta difusividade [2].

Difusão do soluto:

Estudos reportados na literatura sobre a difusão de Ni em Cu nanocristalino mostraram que, apesar do rápido crescimento de grãos com as temperaturas testadas (500 e 700°C), as difusividades observadas (3.8×10^{-16} e 7.6×10^{-13} cm²/s, respectivamente) são superiores em algumas ordens de grandeza aquelas observadas para materiais massivos [2].

As dificuldades encontradas para medir a difusividade de NM consistem no fato que durante a difusão os arranjos atômicos na componente interfacial podem mudar alterando o resultado final, em analogia com o que ocorre com os materiais vítreos.

Solubilidade:

A solubilidade de um soluto (A) em um solvente (B) é controlada pelo potencial químico μ_A de A em B. Logo, se a estrutura de B muda, então o potencial químico de A muda e a solubilidade também. Assim sendo, espera-se que NM tenham solubilidades diferentes daquelas encontradas para os cristais ou amorfos de mesma composição química. Os resultados publicados na literatura confirmam essa expectativa, a solubilidade de alguns elementos em NM foi relatada como sendo até 10^4 vezes maior que em materiais massivos [2]. Além disso, outros fenômenos relacionados com a energia extra armazenada na componente interfacial dos NM foram relatados, por exemplo, a segregação para a componente interfacial de átomos dissolvidos em redes de cristalitos com baixa solubilidade e, a formação de ligas compostas de materiais que, no estado sólido e líquido são imiscíveis. Por exemplo, de acordo com resultados de espectroscopia Mössbauer a formação de soluções

sólidas de materiais imiscíveis, como Fe e Ag [2, 3] (Figura 3) que ocorre na componente interfacial de NM

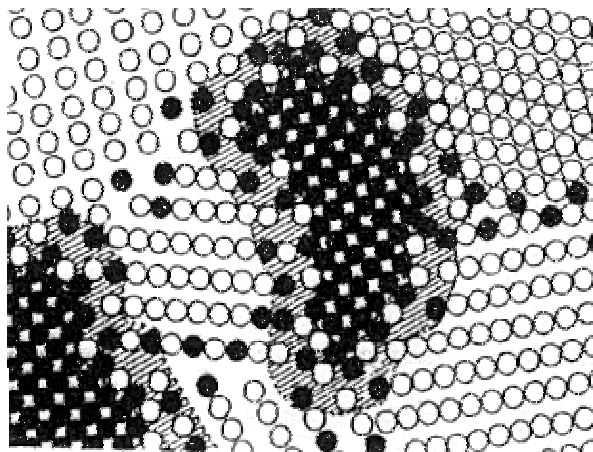


Figura 3: Modelo estrutural esquemático da solução sólida Fe-Ag. Os círculos cheios representam os nanocristais de Fe e os vazios representam os nanocristais de Ag. Nas regiões interfaciais entre os nanocristais de Fe e Ag ocorre a formação de soluções sólidas dos dois elementos.

Calor específico:

NM apresentam aumentos de 10% até 50% no calor específico C_p em relação aos materiais massivos. No caso de materiais não-magnéticos (para- ou diamagnéticos) os efeitos observados para o C_p devem-se a variações da entropia vibracional e configuracional induzidas termicamente. Testes para verificar a origem dos aumentos no C_p de NM mostraram que os mesmos estão ligados a componente interfacial, pois a redução desta, via tratamento térmico, resultou na redução dos valores de C_p a valores comparáveis àqueles reportados para materiais massivos. Vale ressaltar que inúmeras anomalias têm sido reportadas para o comportamento do C_p a baixas temperaturas [2].

Entropia:

A medida do excesso de C_p em NM pode ser usada para calcular o excesso de entropia ΔS devido aos contornos de grãos. Estimativas do excesso de entropia ΔS em NM a temperatura ambiente mostraram valores 4 vezes maiores que a entropia de fusão ($\sim 1 \kappa_B$ – onde κ_B é a constante de Boltzmann) observada para grande maioria dos metais; sendo comparável a entropia de evaporação ($\sim 10 \kappa_B$) destes metais na forma massiva.

Interpretações teóricas dos excessos de entalpia e entropia em NM foram propostas considerando que: (i) a energia da componente interfacial é comparável ao excesso de volume, ΔV , e (ii) uma equação de estado universal pode ser obtida através do escalonamento apropriado.

A relação entre a energia de ligação e o volume livre pode ser quantitativamente descrito em termos de uma lei simples de escalonamento de dois termos de uma função universal e do conhecimento de 3 parâmetros físicos (volume específico por átomo, V_o , modulo *bulk* no equilíbrio, B_o , e uma escala de comprimento, l). Considerando que a equação de estado derivada reproduz corretamente os efeitos da consolidação por ondas de choque, o mesmo conceito foi estendido para simular grandes expansões de volume através de pressões negativas. Este modelo foi usado para descrever as propriedades termodinâmicas dos átomos localizados na componente interfacial de NM. Seguindo a evolução da equação de estado $P(\Delta V)$ pode-se obter o valor do volume crítico V_c , onde a componente interfacial é mecanicamente instável. Uma vez atingido este volume crítico o excesso de entalpia ΔH presente na componente interfacial pode atingir até 70% do valor da entalpia de sublimação, indicando altos níveis de desordem das regiões de contorno de grãos [2].

A partir de ΔS e ΔH , o excesso de energia livre de Gibbs (ΔG) por átomo localizado na componente interfacial pode ser calculado para diferentes temperaturas, desde 0 K até 1500 K. Os resultados mostraram que ocorre a formação de um mínimo local em altas temperaturas, próximo ao V_c , o qual estabiliza a componente interfacial e, portanto, a estrutura dos NM. Existe ainda uma diferença (barreira) na energia mínima da componente interfacial que a separa do estado de simples cristal ($\Delta V = 0$) por uma quantidade de $\sim 2 \times 10^{-19}$ J/at (1 eV) [2]. Esta barreira previne que ocorra o crescimento de grãos que contem componentes interfaciais com grandes quantidades de energia excedente. As propriedades termodinâmicas podem ser usadas para explicar a estabilidade de certas regiões dos NM em temperaturas próximas aos seus pontos de fusão.

Expansão térmica:

A componente cristalina de NM parece contribuir insignificamente para o aumento do coeficiente de expansão térmica, assim os altos valores reportados para a expansão térmica de NM (4 vezes maior que a expansão da rede cristalina ordinária) deve-se a expansão térmica dos arranjos atômicos na componente interfacial. De fato, medidas de difração raios-X indicam um deslocamento quadrático médio $\langle u^2 \rangle$ dos átomos nas regiões de contorno de grãos, a temperatura ambiente, da ordem de 0.012 \AA^2 , que é praticamente o dobro do valor observado para um material massivo (0.007 \AA^2) [2]. Isto sugere que a expansão térmica de NM pode ser encontrada entre valores típicos da rede cristalina até valores 4 vezes maiores através do controle do tamanho de cristalito.

Absorção óptica e infra-vermelho:

Filmes de Si na forma *nanocristalina* apresentam um deslocamento pronunciado na sua absorção para o vermelho com o aumento da temperatura de deposição. Porém, para temperaturas superiores a 400°C um desvio da absorção para o azul foi reportado [2]. Efeitos semelhantes foram observados em filmes de Si hidrogenado [2]. Além disso, estados intermediários de energia foram observados para os NM através de medidas de absorção óptica. Isso implica que os NM apresentam níveis de energia com gaps de energia inferiores aqueles observados para materiais massivos. Estes níveis de energia são atribuídos a existência de ligações pendentes na componente interfacial. Uma larga distribuição de estados foi observada por medidas de absorção infravermelho dos filmes de Si nanocristalino, a qual supera a largura da distribuição observada para Si amorfo. Isto reflete a maior desordem presente na componente interfacial.

Magnéticas:

A magnetização de saturação dos NM é cerca de 40% menor que o material na forma massiva, muito menor que para os materiais vítreos convencionais, onde essa redução gira em torno de 2%. Além disso, tem sido relatada a redução da temperatura crítica T_c em aproximadamente 40°C com a redução do tamanho médio de cristalitos a 70 nm [2].

Observações experimentais sugerem que na microestrutura magnética dos NM todo cristalito é um simples domínio ferromagnético. A magnetização da vizinhança dos cristalitos é controlada pela anisotropia dos cristais (que tendem a alinhar a magnetização de cada cristalito em uma das direções facilitadas) e pela interação magnética entre as vizinhanças dos cristalitos (que tentam alinhar a magnetização dos cristais adjacentes em uma direção comum). Como os cristais são orientados aleatoriamente, as correlações entre cristalitos só ocorrem em curtas distâncias (cerca de alguns diâmetros de cristalitos) e as correlações de longo alcance são evitadas pela anisotropia e configuração aleatória dos cristais.

NM podem apresentar novas transições magnéticas e modificar os parâmetros das já existentes em materiais massivos através do controle do tamanho de grãos, como é o caso do Er (10 – 70 nm) [2]. Eles também são alternativas na miniaturização de transformadores de altas frequências, onde o controle do tamanho dos cristalitos (via tratamentos térmicos) imersos na malha do material magnético torna-o “suave” e garante o bom funcionamento do dispositivo. Neste caso, ligas amorfas de Fe são as mais usadas, pois além de terem melhor eficiência, as suas substitutas diretas (as ligas de Co) têm suas propriedades alteradas com o passar do tempo.

Elétricas:

A resistividade elétrica dos NM aumenta com a redução do tamanho de cristalito. Além disso, a dependência desse parâmetro com temperatura tende a diminuir com as reduções na dimensionalidade do sistema. Esses efeitos podem ser compreendidos em termos de espalhamentos de elétrons dentro dos cristalitos e de espalhamentos de elétrons pela componente interfacial. A interação dos contornos de grãos com os elétrons de condução tem sido tratada considerando as componentes interfaciais como barreiras de potencial possuidoras de altura e largura características. Este espalhamento pode ser descrito como reflexão ou transmissão dos elétrons pelos contornos de grãos e pode ser resumido por dois efeitos: *i)* se a barreira de potencial aumenta e/ou alarga, o espalhamento pelos contornos se torna mais importante; e *ii)* se o tamanho de cristalito se aproximar do livre caminho médio dos elétrons, o espalhamento proveniente dos contornos de grão predomina e a condutividade, bem como, os coeficientes de temperatura diminuem. Por outro lado, se os cristalitos são maiores que o livre caminho médio, a condutividade e os coeficientes de temperatura ainda desviam-se dos parâmetros de materiais massivos, indicando a existência de linhas e/ou pontos de defeitos nos cristalitos, uma vez que impurezas e porosidade não podem ser responsáveis pelo desvio relatado para os parâmetros citados. A dependência da resistividade com temperatura pode ser usada para derivar a temperatura de Debye para NM, a qual apresenta grandes mudanças com a redução do tamanho de cristalitos. A temperatura de Debye para o Pd, por exemplo, diminui cerca de 100 K em relação àquela reportada para o Pd massivo [2].

Mecânicas:

Elásticas: As constantes elásticas dos NM (metálicos e cristais iônicos) são pelo menos 30% menores que as encontradas para policristais metálicos e até 50 % menores no caso de materiais iônicos. Esses resultados são interpretados considerando que, devido ao grande volume livre da componente interfacial, os espaçamentos interatômicos desta são maiores que os espaçamentos encontrados nas redes cristalinas e que os potenciais interatômicos são iguais nas duas componentes dos NM. Assim, as constantes elásticas dos NM devem ser menores do que aqueles para o estado cristalino devido à diminuição do módulo elástico da componente interfacial.

A redução no módulo de Young pode ser interpretado com base na redução de densidade na componente interfacial. Uma vez que módulo de Young é inversamente proporcional ao deslocamento atômico médio $\langle u^2 \rangle$, medido por XRD, foi possível constatar que para NM este parâmetro é aproximadamente 33% menor que para o material na sua forma massiva [2].

Fricção interna: Essa propriedade é 2 ou 3 vezes menor em NM que em policristais. Também foram constatados picos referentes à fricções internas, os quais desaparecem com o tratamento térmico. Este fenômeno pode ser interpretado em termos de deslizamentos viscosos da componente interfacial [2].

Dureza e fratura: Essas propriedades aumentam com a redução do tamanho de cristalito dos NM. Um bom exemplo é o TiO_2 , que pode ser sinterizado à temperaturas muito menores (600 K) quando no estado nanométrico, aferindo ainda dureza e resistência a fratura aos NM, fato que nem sempre acontece simultaneamente para os policristais [2].

Maleabilidade à baixa temperatura: materiais quebradiços podem ficar extremamente maleáveis quando na forma nanométrica. Essa maleabilidade pode ser atribuída ao fluxo/difusão de átomos na componente interfacial. Estes efeitos não podem ser atribuídos a porosidades residuais nos NM. Isso tudo possibilita aplicar NM, com formas definidas e sem crescimento de grãos, uma vez que este procedimento acontece a temperaturas 50% menores que o ponto de fusão. Existem alternativas de dopagem para impedir o crescimento dramático de grãos. Além disso, os NM podem ter suas propriedades elásticas total ou parcialmente convertidas. A conversão parcial resulta em um material mais duro e resistente por fora e maleável por dentro [2].

Deformação plástica: as curvas de tensão-deformação de NM diferem daquelas de materiais massivos. Quando a carga é retirada deformações da ordem de 3% foram observadas para os NM. Medidas de tempo de vida de pósitrons no Ni revelam que acima de 1 GPa uma nova componente deve ser incluída na interpretação dos resultados. Essa nova componente está relacionada com a deformação de aglomerados de vacâncias. Assim, estabeleceu-se que para tensões < 1.1 GPa o deslizamento da componente interfacial é o modo de deformação dominante, resultando na emissão de vacâncias devido à ascensão dos deslocamentos nas regiões de contorno de grãos. Para tensões maiores, as vacâncias se condensam formando aglomerados. Agregados de tais aglomerados formam microfissuras que propiciam núcleos/centros frágeis de fratura. A plasticidade e dureza dos NM são determinadas principalmente pela componente interfacial e suas propriedades físico-químicas e não pela microestrutura dos grãos (como ocorre com policristais) [2].

Efeitos cinéticos: transições/nucleações de fases podem ser induzidas/inibidas através do controle do tamanho de cristalitos dos NM. Exemplos de nucleação de fases durante o processo de deformação plástica de dois NM puros tem sido relatados [2]. Transformações de fases polimórficas com a pressão e a temperatura ambiente também já foram relatadas para NM. Porém, em alguns casos a redução do tamanho médio dos cristalitos, bem como o

isolamento destes podem evitar transformações de fase. Já no caso da homogeneização de misturas, via tratamento térmico, as temperaturas de processamento podem ser significativamente reduzidas com o uso de NM na mistura inicial.

Recristalização: O processo mais significativo durante a recristalização de NM é a alta supersaturação de vacâncias. Apesar da recuperação dos parâmetros característicos de materiais massivos após o tratamento térmico, os NM ainda apresentam deformações remanescentes da ordem de 40%. Estudos relatam o aumento na deformação plástica com o crescimento dos cristalitos [2]. Esse aumento foi atribuído a alta supersaturação de vacâncias. As vacâncias são tidas como potencializadoras do processo de deslocamento e, com isso, aumentam a taxa de deformação plástica.

Radio-deterioração: NM é visto como sendo composto por uma componente condutora (cristalitos) e outra quase-isolante (interfacial). Relatos mostram que a irradiação de íons leves em altas concentrações não alterou a resistividade dos NM, ao contrário do que ocorre quando a irradiação é feita com íons pesados. Esse efeito pode ser entendido assumindo que os átomos dos cristalitos e interfaces são deslocados durante o processo e dá origem a uma nova estrutura, a qual contém canais que possibilitam a conexão entre as componentes condutoras. Assim para íons pesados níveis críticos de canais intercristalitos são atingidos a baixas doses de implantação alterando assim a resistência dos NM [2].

Capítulo II

Métodos de síntese de *nanomateriais*

A ciência dos materiais tem sido continuamente direcionada para o melhoramento das propriedades físicas dos materiais visando atender a demanda da indústria moderna por materiais avançados que sejam “mais resistentes, leves, rígidos e eficazes” do que os materiais tradicionais. Entre os materiais avançados mais estudados recentemente destacam-se os *nanomateriais*. Melhoramentos significativos nas propriedades físicas dos materiais, como aquelas observadas quando estes se encontram na forma nanométrica, vêm sendo alcançados através de modificações nos seus métodos de fabricação [2, 37, 49]. Os processos de síntese mecânica (SM) e solidificação rápida (SR) são dois bons exemplos de técnicas criadas com esse intuito, apesar de existirem outras tantas técnicas, como aquelas baseadas na geração de agrupamentos de partículas (*clusters*) nanométricos (síntese a vácuo, pirólise, *laser ablation*, etc.) e na deposição de precipitados (deposição de alta velocidade, deposição por feixes ionizados, consolidação, etc.)

A melhor maneira de controlar a estrutura e constituição de materiais é através de seu processamento em condições fora-do-equilíbrio [19]. Entre os vários processos fora-do-equilíbrio existentes (processamento via plasma, a deposição de vapor, e a SR), a SM tem recebido enorme atenção nos últimos anos, uma vez que esta técnica foi primeiramente aplicada industrialmente, na fabricação de superligas metálicas e, somente agora vem sendo investigada em detalhe. Ao contrário do que aconteceu com a técnica de SR, que nasceu como uma curiosidade acadêmica e depois fora aplicada (com limitações) na produção de chapas de material magnético amorfo.

O tema central em todas essas técnicas é sintetizar materiais no estado fora-do-equilíbrio via “energização e resfriamento”. A energização envolve a promoção do material a um estado fora-do-equilíbrio (metaestável) através da ação de forças externas, como por exemplo, calor (fusão), evaporação, irradiação, aplicação de pressão, armazenamento de energia mecânica por deformações plásticas, etc. A energização também pode usualmente envolver uma possível mudança de estados: do sólido para o líquido ou gasoso. O material energizado é então resfriado (retido) em um estado configuracional especial, o qual pode então ser usado como precursor para obter a constituição química e microestrutura desejada através de subseqüentes processamentos de energização e resfriamento. Têm sido provado que materiais processados desta maneira têm suas características físicas melhoradas em comparação com os materiais obtidos por processos convencionais [2].

A habilidade das diferentes técnicas de processamento para sintetizar estruturas metaestáveis pode ser avaliada medindo ou estimando a “distância” que o sistema se encontra do estado de equilíbrio, ou seja, a quantidade máxima de energia que pode ser armazenada além daquela prevista para as estruturas estáveis (em equilíbrio). Este excesso de energia é geralmente medido em kJ/mol. Nos *nanomateriais* o excesso de energia está diretamente ligado a existência da camada interfacial. As técnicas de deposição de vapor e implantação iônica têm grande contraste com relação ao estado de equilíbrio, enquanto que a SM permite o processamento dos materiais muito mais rápido que processos baseados na SR, mostrando-se assim extremamente poderosa no desenvolvimento de materiais fora-do-equilíbrio.

No caso específico de materiais *nanocristalinos*, a literatura descreve que as técnicas mais usadas são aquelas baseadas na geração de aglomerados nanométricos (por consolidação e síntese), seguida pelas técnicas que não dependem da pré-geração de aglomerados nanométricos, como a deposição de precipitados (deposição de alta velocidade, deposição por feixes ionizados, consolidação, etc.), a SM, o método sol-gel e deposição química de vapor (CVD) [2, 37]. A técnica SM é apresentada em detalhe a seguir, pois foi a técnica usada no desenvolvimento dessa tese. Entretanto, ao final deste capítulo são apresentadas sucintamente algumas das outras técnicas citadas.

II.1 Síntese mecânica

A Síntese Mecânica (SM) [19], internacionalmente conhecido como *Mechanical Alloying*, é um método de processamento de pós envolvendo repetidas soldas a frio, fraturas e re-soldas das partículas de pó em um moinho de alta energia. Este método de síntese de materiais foi originalmente desenvolvido para produzir a dispersão de óxidos em superligas à base de Ni e Fe para aplicações na indústria aeroespacial, uma vez que óxidos não podem ser dispersos no estado líquido, demandando por uma técnica de síntese de estado sólido. SM tem se mostrado capaz de sintetizar um variedade de ligas em equilíbrio e fora-do-equilíbrio, partindo de uma mistura de elementos puros ou previamente ligados em forma de pó. As fases fora-do-equilíbrio nucleadas incluem soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis cristalinas, fases quase-cristalinas, ligas *nanoestruturadas* e ligas amorfas. Entre as grandes vantagens da SM, como o baixo custo e a possibilidade de produção de novas ligas, destaca-se o fato de que esta é uma técnica de processamento em que a matéria permanece o tempo todo no estado sólido e, assim, as limitações impostas pelos diagramas de fase não se aplicam.

O processo de SM consiste em: *i)* carregar uma mistura de pós (amostra) e um meio de moagem (esferas maciças, por exemplo) num recipiente (geralmente metálico); *ii)* selar este

recipiente em um ambiente inerte (em geral gases nobres); *iii*) colocando-o para agitar por um período de tempo desejado em moinhos de bola de alta energia. De 1 a 2 wt% de agentes de controle de processo (em geral ácido esteárico) podem ser adicionados à mistura de pós, a fim de evitar o excesso de soldagens a frio entre as partículas de pó, especialmente para materiais moles.

Apesar de aparentemente simples, o processo de SM possui pelo menos dez variáveis ajustáveis, as quais podem ser determinantes na qualidade do produto final. Os problemas com contaminação do pó processado pelas ferramentas de moagem e/ou agentes de controle têm sido largamente reportados e métodos para eliminar e/ou reduzir estes efeitos têm sido propostos com base na escolha correta das variáveis do processo. Porém, poucos esforços vêm sendo direcionados para a modelização da cinética de reação e parametrização termodinâmica do processo de SM, talvez pelo fato que são muitas as correlações entre as variáveis do processo e pela dificuldade de aferir certos parâmetros *in situ*, como é mostrado a seguir.

II.1.1 Variáveis do processo

A síntese mecânica é um processo complexo e, portanto, envolve a otimização de um grande número de variáveis para atingir a fase e/ou microestrutura desejada para o produto final. Alguns dos parâmetros mais importantes que têm efeito direto na constituição do produto final são: tipo de moinho, recipiente de moagem, velocidade, tempo, tipo e tamanho do meio de moagem, razão entre as massas das esferas e da amostra, preenchimento do recipiente, agentes de controle do processo, e temperatura. Todas estas variáveis do processo não são totalmente independentes. Por exemplo, um ótimo tempo de moagem depende do tipo de moinho usado, tamanho do meio de moagem, temperatura, razão entre massas, etc. Por isso, os efeitos destas variáveis sobre o produto final são discutidos separadamente nas próximas linhas.

i) Os tipos de moinhos diferem basicamente em sua capacidade, velocidade de operação, habilidade de controlar a operação variando a temperatura e sua eficiência em inibir a contaminação da amostra. Os moinhos mais usados são os de agitação (onde cerca de 10 g de amostra pode ser moída por vez), moinhos de atrito (onde grandes quantidades de pó ~500 – 4000 g podem ser processados por vez), ou moinhos planetários (onde mais de um recipiente pode ser usado, simultaneamente, < 250 g por vez). Uma descrição detalhada dos diferentes tipos de moinhos disponíveis para SM pode ser encontrada na Ref. [50] e uma breve descrição do modelo usado nesse estudo será feita a seguir:

Moinhos de vibração SPEX

Os moinhos de agitação podem moer até 20 g de uma só vez e são comumente usados em investigações em laboratórios e para propósitos de rastreamento de ligas. Estes equipamentos são fabricados pela SPEX CertPrep, Metuchen, New Jersey. A variedade mais comum de moinho tem um recipiente de moagem que é usado para condicionar a amostra e as esferas (ferramentas de moer), o qual é preso a um suporte e colocado em movimento seguindo trajetórias repetitivas numa frequência de algumas centenas de vezes por minuto. O movimento de agitação descrito pelo recipiente é em forma de “8”. A cada agitação as bolas colidem com a amostra e as paredes internas do recipiente, misturando e moendo a amostra. Devido à amplitude (5 cm) e velocidade (1200 rpm) do movimento empregado ao recipiente, a velocidade das bolas no seu interior é alta (5 m/s) [19] e, conseqüentemente, a força de impacto das bolas é incrivelmente alta. Portanto, apesar das velocidades lineares das bolas neste tipo de moinho serem menores que as alcançadas nos moinhos planetários, a frequência de impactos é muito maior. Logo, o moinho SPEX é considerado de alta energia se comparado com os moinhos planetários.

Os desenhos mais modernos desses moinhos (não disponíveis para realização deste estudo) possibilitam a moagem simultânea de dois recipientes. Esta máquina possui também um sistema de controle de temperatura para poder implementar o tempo de moagem.

Os recipientes usados para a moagem podem ser feitos de uma vasta gama de materiais, incluindo, aço alumina, carbetos de tungstênio, zirconia, aço inox, nitreto de silício, ágata, plástico, e metacilato (*methacrylate*). A Figura 4 (pg. 33) mostra um conjunto (recipiente de aço inox, anel de vedação e esferas) para moinhos SPEX, idênticos aos usados neste estudo.

ii) O material usado no recipiente de moagem é muito importante devido ao constante atrito que a parede do recipiente é submetida, pois algum material pode se desprender da parede deste e ser incorporado à amostra. Isto pode contaminar a amostra ou alterar a composição química do pó (a não ser que certas precauções tenham sido tomadas para compensar a quantidade adicional de material incorporada). Aços duros dopados com Cr e temperados, aços inoxidáveis e ligas de carbetos de tungstênio (WC-Co, WC-aço) são os materiais mais usados para fabricação de recipientes para SM.

O formato do recipiente também é importante, especialmente o desenho interno. Tanto os recipientes com fundo plano quanto com fundo curvo têm sido usados em moinhos de bolas. O processo de moagem ocorre significativamente mais rápido usando-se recipientes com fundo plano. Relatos da literatura reportam que o tempo necessário para o pico (1 1 1) de

uma mistura Ge-Si atingir uma determinada intensidade e forma foi de 9 h usando o recipiente de fundo plano e 15 h usando o recipiente com fundo curvo.

iii) É fácil imaginar que quanto maior a **velocidade de agitação/rotação** maior será a energia fornecida ao pó. Porém, dependendo do moinho existem certas limitações sobre a máxima velocidade a ser empregada. Em um moinho planetário, por exemplo, a velocidade de rotação irá aumentar a velocidade com que as bolas se movem dentro do recipiente. Acima de uma velocidade crítica, as bolas serão lançadas contra as paredes do recipiente e não se desprenderão mais, não exercendo, assim, nenhuma força de impacto. Logo, a máxima velocidade deve ser ligeiramente menor que a velocidade crítica, de modo que as bolas possam atingir uma máxima energia potencial e consigam transferir a máxima energia para a amostra, via colisões.

Outra limitação para velocidade máxima é que a altas velocidades (ou intensidade de moagem) a temperatura do recipiente atinge valores mais altos. Isto pode ser uma vantagem em alguns casos que requerem difusão atômica para gerar o ligamento e homogeneização da mistura moída. Porém, em alguns casos, este aumento de temperatura pode ser uma desvantagem, pois acelera o processo de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem. Além disso, altas temperaturas podem facilitar a contaminação das misturas de pós. Existem relatos na literatura que mostram que durante a formação de um *nanocristal*, o tamanho médio dos cristalitos aumenta e suas deformações internas diminuem com moagem de alta intensidade, devido ao aumento da dinâmica de recristalização induzida pelo aumento na temperatura [51]. A temperatura máxima alcançada é diferente para os diferentes tipos de moinhos e os diferentes sistemas moídos, os valores medidos variam entre 50 °C e 215 °C, tendo sido relatados casos para sistemas a base de Sb, onde foram atingidas temperaturas superiores aos 570 °C, aferida devido à formação da fase de alta temperatura Sb₂O₃ [19]. Outras experiências mostraram que a mistura Ni-Zr formou uma liga totalmente amorfa após moagem usando altas energias, enquanto que em energias intermediárias e baixas a moagem produziu a mistura de uma liga amorfa e uma fase cristalina [52].

iv) O **tempo de moagem** é um dos parâmetros mais importantes e mais fáceis de ser controlado. Normalmente, o tempo é escolhido de modo a alcançar um estado estacionário entre a fratura e a solda a frio das partículas de pós. Os tempos requeridos dependem do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da razão entre massas (bolas/amostra), e da temperatura de moagem. Os tempos devem ser escolhidos de acordo com sistema de pós escolhido e com a combinação dos parâmetros acima citados. É interessante ressaltar que o

aumento do nível de contaminação, bem como o surgimento de fases indesejáveis podem ocorrer quando a moagem ultrapassa determinados tempos de moagem. Portanto, para obtenção de um produto final “puro” é importante determinar sistematicamente o teor de contaminantes em função do tempo de moagem.

v) Os materiais mais usados como **meio (ou ferramenta) de moagem** são derivados do aço (inoxidável, temperado, dopado com Cr, etc.) e de carbetos (WC-Co). A densidade do meio de moagem deve ser alta o suficiente para que as bolas criem forças de impacto nos pós. Entretanto, assim como no caso do recipiente, alguns materiais especiais são usados como meio de moagem, incluindo Cu, Ti, Nb, zircônia (ZrO_2), ágata, safira, nitreto de silício (Si_3N_4) e Cu-Be. É sempre desejável, na medida do possível, escolher o meio de moagem feito do mesmo material a ser produzido, evitando assim sua contaminação.

O tamanho dos elementos usados como meio de moagem também influenciam na eficiência do processo. Geralmente, elementos grandes e com alta densidade são úteis, uma vez que bolas mais massivas transferirão mais energia de impacto para as partículas de pós. A constituição final do produto é dependente do meio de moagem usado, mas nem sempre meios de moagem mais densos produzem o efeito desejado. Por exemplo, quando bolas de 15 mm de diâmetro foram usadas para misturar o sistema Ti-Al, uma solução sólida de Al no Ti foi formada. Por outro lado, usando bolas de diâmetro maior (20 e 25 mm) apenas uma mistura das fases Ti e Al foi observada, mesmo com longos períodos de moagem [53]. De fato, parece que condições suaves (baixa energia, bolas pequenas e baixa razão entre massas bolas/amostra) induzem a formação de ligas amorfas e fases metaestáveis [54, 55].

Apesar de na maioria das investigações sobre SM serem usadas bolas do mesmo tamanho, existem alguns casos onde bolas de diferentes tamanhos são usadas. Estudos indicam que as energias de colisão podem ser aumentadas com o uso de bolas de diferentes tamanhos [56]. No estágio inicial da moagem as partículas do pó moído fixam-se nas superfícies das ferramentas de moagem (bolas e recipiente, por exemplo) e também se soldam a frio. Esta é uma vantagem, pois propicia o revestimento das ferramentas e evita contaminação do pó. Entretanto, a espessura do revestimento do meio de moagem deve ser a menor possível para evitar a formação de um produto final heterogêneo. Uma desvantagem deste revestimento é que se torna difícil desprender o pó das ferramentas de moagem e isso diminui o rendimento do processo. Estudos mostram que com o uso de bolas de vários tamanhos minimiza o revestimento das ferramentas de moagem e a soldagem a frio. Apesar de não haver explicações específicas para o aumento da produtividade nestas condições, é provável que as bolas de diferentes tamanhos produzam forças de desbaste (*shearing*) que

podem ajudar a desprender o pó da superfície das mesmas. O uso de bolas de mesmo tamanho na moagem em recipientes com fundos curvos ou planos mostrou a formação de trilhas, ou seja, caminhos repetitivos. Conseqüentemente, as bolas movem-se em trajetórias bem definidas ao invés de chocar-se com o fundo do recipiente aleatoriamente. Portanto, outra razão para usar bolas de vários tamanhos, combinando pequenas com grandes, é a de tornar os seus movimentos o mais aleatório possível [57].

vi) A razão entre as massas das bolas e da mistura de pós (internacionalmente conhecida pela sigla BPR), é uma das variáveis importantes do processo de moagem. Os valores usados vão desde 1:1 até 220:1, sendo 10:1 o mais usado em moinhos de agitação (SPEX) e 50:1 nos moinhos de alta capacidade, como os de atrito. A BPR está diretamente ligada com o tempo de moagem, quanto maior BPR menor o tempo de moagem. A mistura Ti-33%at.Al moída em um moinho SPEX leva 7 h para formar uma fase amorfa usando BPR de 10:1, porém este mesmo produto pode ser feito com apenas 1 h usando BPR de 100:1 [58]. Com o aumento da BPR o número de bolas aumenta, o número de colisões entre elas também e, conseqüentemente, a energia de colisão disponível é muito maior, tornado o processo mais rápido. Com mais energia disponível, mais calor é gerado e mais fortes são as interações entre o meio de moagem e a amostra. Estes fatores podem modificar a constituição do produto final.

vii) Uma vez que as interações entre as partículas do pó ocorrem quando as bolas exercem forças de impacto sobre elas, o espaço livre, ou seja, o preenchimento do recipiente de moagem é fundamental para o sucesso do processo. As bolas e partículas de pó devem movimentar-se livremente no interior do recipiente. Recomenda-se que aproximadamente 50 % do espaço do recipiente de moagem seja mantido vazio. Porém, se a quantidade de pó e bolas preenchendo o recipiente for pequeno o rendimento será também pequeno e o risco de contaminação aumenta.

viii) O maior efeito da atmosfera de moagem diz respeito à contaminação do produto final. Portanto, os pós são moídos em recipientes que foram previamente evacuados ou preenchidos com gases inertes. Argônio de alta pureza é o mais usado para evitar oxidação e/ou contaminação durante a moagem. Nitrogênio também pode ser usado como gás inerte, mas sua reatividade com alguns metais como o Ti, impossibilita sua aplicação em alguns casos. Além disso, estudos usando atmosferas de N na moagem de misturas de Ti-Al-W mostraram uma absorção de 4.7 wt% de O, a qual é maior que aquela observada na reprodução do processo usando atmosfera de O (1.5 wt%) [59].

Atmosferas de nitrogênio ou amônia tem sido usadas para produção de nitretos [60], enquanto que atmosferas de hidrogênio produzem hidretos [61]. A presença de ar nos recipientes resultaram na formação de óxidos e nitretos, especialmente para pós reativos por natureza.

Em alguns casos a incorporação de oxigênio ou nitrogênio pelos pós durante a moagem é responsável pelo aumento na cinética de amorfização de determinados sistemas, como o Fe-Cr e Ni-Nb [62, 63], tornando-se muitas vezes o único recurso para obtenção de certos produtos.

ix) Em alguns casos um **agente de controle de processo** (ACP), uma espécie de lubrificante, é colocado junto com o pó e o meio de moagem a fim de reduzir a soldagem a frio entre as partículas dos pós. A soldagem das partículas ocorre principalmente devido as maleabilidade destas e as deformações plásticas experimentadas por elas durante a moagem. Os ACP são absorvidos pelas superfícies das partículas dos pós e minimizam a soldagem entre as partículas, inibindo a aglomeração das mesmas. Os agentes são, em geral, mas não necessariamente, materiais orgânicos e podem estar na forma de sólidos, líquidos ou gases. Estes agentes atuam na superfície das partículas interferindo na soldagem a frio e diminuindo a tensão superficial do material sólido. Uma vez que, a energia necessária para reduzir o tamanho das partículas E seja dado por:

$$E = \gamma \cdot \Delta A \quad (\text{Eq. 1})$$

onde γ é a energia específica da superfície e ΔA é o aumento da área de superfície, a diminuição da energia de superfície resulta na necessidade de um tempo de moagem menor e/ou na geração de partículas mais finas.

Uma grande quantidade de compostos é usada como ACP em níveis de 1-5 wt.% da carga total de pó. Os ACP mais importantes são: o ácido estearico, hexano, metanol e etanol. A maioria destes compostos se decompõe durante a moagem e interagem com o pó formando compostos que se incorporam na forma de inclusões e/ou dispersóides no interior das partículas. Como alguns dos ACP contém C, H e O, estes dão origem à formação de óxidos, hidretos e carbetos, os quais tendem a ficar uniformemente dispersos na matriz principal. Estes compostos podem se tornar desejáveis, pois aumentam a distribuição de forças internas nas partículas, gerando maior dureza e resistência dos materiais [64]. O H acaba escapando do pó em forma de gás depois da moagem ou é absorvido pela rede de metais através de aquecimento ou sinterização. Apesar do gás H agir como surfactante e não participar do processo de ligação das partículas do pó, alguns estudos mostram que este parece ser um catalisador na formação de ligas amorfas ricas em Ti [65]. Também existem registros que os

ACPs afetam na formação da fase final, modificando os níveis de solução sólida, mudando a faixa de formação de fases amorfas e alterando os níveis de contaminação.

A presença de ar no recipiente de moagem ou durante a moagem de pós à baixas temperaturas também diminui a soldagem a frio das partículas, provavelmente devido ao aumento da fragilidade dos pós à temperaturas muito baixas. Pós metálicos (com estrutura cúbica de face centrada - *fcc*) moídos em ambiente de H_2 tornam-se frágeis e suas partículas não se ligam nem com as paredes do recipiente nem entre si, dando provavelmente a formação de hidretos [66].

A quantidade e o tipo de ACP depende basicamente, de (a) características das partículas do pó; (b) estabilidade química e térmica do ACP e; (c) quantidade de pó e meio de moagem. O tamanho de partícula do pó pode aumentar se o quantidade de ACP (relativa à quantidade de pó) estiver abaixo de um valor crítico, enquanto que acima deste valor o tamanho de partícula tende a diminuir. Boas referências sobre a importância dos ACPs podem ser obtidas nas Refs. [53, 67].

x) A temperatura de moagem é outro aspecto muito importante na constituição do produto final. Uma vez que, a difusão está diretamente ligada ao processo de formação de ligas. É esperado que a temperatura de moagem tenha efeito significativo sobre quaisquer sistemas de pós. Existem poucos registros de estudos onde a temperatura foi variada intencionalmente durante a moagem. Estes foram feitos com a pulverização de N líquido para abaixar a temperatura e aquecedores elétricos para aumentá-la. Durante a formação de fases *nanocristalinas* mostrou-se que as deformações no material são menores e os tamanhos de partículas maiores para moagens feitas a altas temperaturas. Nestas mesmas condições de moagem também relataram a redução da faixa onde ocorrem soluções sólidas. Este efeito é explicado com base no aumento da difusividade e efeitos de equilíbrio na moagem a alta temperatura.

O processo de amorfização por moagem envolve a formação de pares de micro-difusão do pó seguida por uma reação de amorfização de estado sólido. Portanto, a moagem a altas temperaturas pode incrementar a cinética de amorfização. Isto tem sido comprovado em pelo menos dois sistemas, Ni-Ti e Ni-Zr, os quais formam ligas parcialmente amorfizadas com moagem a temperatura ambiente e completamente amorfas a 200 °C, enquanto que a temperatura de N líquido não se observou nenhum sinal de amorfização [68, 69].

Quando uma liga cristalina é moída (processo de Moagem Mecânica – MM; internacionalmente denominado *mechanical milling*) sob variações de temperatura, o efeito observado é o oposto daquele descrito para a moagem de uma mistura de pós elementares

(SM). O processo de amorfização durante a MM da liga ocorre através de mecanismos envolvendo o aumento da energia livre da fase cristalina. Este aumento de energia ocorre devido à incorporação de defeitos (desordem química) ou aumento da área da região de contorno de grãos (induzida pela redução do tamanho de cristalito). Assim, a MM a temperaturas baixas pode favorecer a formação de ligas amorfas. A formação de ligas amorfas a partir da moagem de ligas intermetálicas CoZr, NiTi e NiZr₂ são bons exemplos deste efeito [68, 69]. Além disso, o tempo de moagem necessário para a amorfização dessas ligas tende a aumentar com o aumento da temperatura de moagem [70].

II.1.2 Contaminação

Um conceito muito importante no processamento de materiais por SM é a quantidade e natureza das impurezas incorporadas ao pó, contaminando-o. O pequeno tamanho das partículas de pó, a grande área de superfície disponível e a formação de novas superfícies durante a moagem são fatores que contribuem com o aumento da probabilidade de contaminação do pó. Logo, a contaminação parece ser um problema difícil de ser evitado em materiais produzidos por SM. Assim, precauções muito especiais têm de ser tomadas para reduzir/eliminar este problema.

Como mencionado anteriormente, nos primeiros estágios da moagem, o pó tende a cobrir a superfície do meio de moagem e as paredes internas do recipiente de moagem. Isto foi usado por muito tempo como meio de prevenir contaminações do pó e, então, passaram-se anos sem que muita atenção fosse tomada na prevenção desse efeito indesejado. Entretanto, quando resultados diferentes sobre o mesmo sistema de pós foram publicados por diferentes grupos de pesquisadores, foi reconhecido que diferentes níveis de contaminação podem ter sido a razão destas diferenças. Este problema parece ser onipresente e tem sido relatado por muitos outros pesquisadores, especialmente aqueles que trabalham com a moagem de metais reativos, como o titânio e o zircônio. A magnitude de contaminação parece depender do tempo de moagem, intensidade de moagem, da atmosfera na qual é feita a moagem e da diferença entre a dureza dos pós e das ferramentas de moagem.

Enquanto 1-4 at% Fe parece ser uma quantidade normal de contaminação encontrada em sistemas moídos com ferramentas de aço, em alguns casos especiais, como a moagem de certos carbeto (W-C), este valor pode chegar a 20 at.% Fe após 300 h de moagem, chegando a marca de 33 at.% Fe após 50 h no caso da moagem do W puro [71]. De fato, valores tão altos quanto 60 at.% Fe foram encontrados em sistemas de W-Ni moídos por 60 h em um moinho de agitação SPEX [72]. Analogamente, grandes quantidades de oxigênio (até 44 at.%

O [73]) e nitrogênio (até 33 at.% N) têm sido relatados durante a moagem de ligas de Al-6Ti por mais de 1000 h em um moinho de baixa energia, e em uma liga Ti-5Al moída em um SPEX por 30 h [74]. As maiores fontes de contaminação por O e/ou N são a atmosfera de moagem e os agentes de controle de processo.

A contaminação de pós pode ser evitada/avaliada verificando a pureza dos reagentes usados na mistura de partida através de: análises químicas, efetuando o controle da atmosfera de moagem, fazendo a escolha do equipamento de moagem adequado (recipiente e ferramentas/meio de moagem) e uso de agentes de controle de processo. Os contaminantes provenientes dos reagentes podem assumir natureza substitucional ou intersticial, enquanto que as impurezas da atmosfera de moagem são essencialmente intersticiais. As contaminações provenientes dos equipamentos e dos agentes de controle assumem caráter substitucional e intersticial, respectivamente. A presença de impurezas intersticiais como O e N são prejudiciais a ligas compostas por metais reativos como Ti e Zr, e portanto, níveis máximos de impureza são especificados para o não comprometimento das propriedades microestruturais e mecânicas destas ligas. Quantidades substanciais de N e O (mais N que O) são detectados durante a moagem de ligas de Ti e Zr, e a presença destas impurezas levam a mudanças na constituição destas ligas [75, 76, 77].

Durante a moagem as partículas do pó ficam presas entre as ferramentas de moagem e sofrem deformações plásticas severas; ocasionando a criação de novas superfícies devido à fratura das partículas. Além disso, ocorrem colisões entre as ferramentas e o recipiente de moagem. Todos esses fatos causam o revestimento e desgaste das ferramentas e do recipiente de moagem, resultando na incorporação destas impurezas ao pó. A quantidade de impurezas está relacionada com o aumento da energia de moagem e também com o uso de maiores relações de massa (bolas/amostra), velocidade e tempo de moagem, etc.

Muitos esforços têm sido feitos para descobrir maneiras de minimizar, ou até mesmo, eliminar o problema da contaminação do pó durante a moagem. Uma das maneiras encontradas para isto consiste na utilização de ferramentas de moagem feitas com materiais contendo os mesmos elementos químicos presentes no pó a ser moído. Assim, deve-se usar recipientes e bolas de Cu para moer sistemas contendo Cu. Neste caso, as ferramentas também serão revestidas durante a moagem, porém, basicamente, com o mesmo material que as constitui, o que parece resolver o problema de contaminação do pó, mas algumas compensações devem ser feitas com relação à composição química do pó moído, pois a incorporação de metal irá modificar a composição da mistura inicial. Para realizar tal compensação é necessário um conhecimento prévio dos níveis de incorporação de cada

sistema, e além disso, nem sempre se dispõe de ferramentas de moagem feitas com todos os materiais que se deseja produzir. Nesses casos são feitos revestimentos das mesmas com finas camadas do mesmo material a ser moído. Outra idéia para estes casos consiste em moer o pó uma vez, permitindo que ele realize o revestimento das ferramentas e do recipiente de moagem. Este pó é descartado e uma nova mistura é preparada, na mesma composição da anterior, para então ser moída com probabilidades de contaminação bem menores que da primeira vez. Se o procedimento for repetido por mais vezes a contaminação passa a ser mínima, uma vez que, o pó não adere as paredes do recipiente, nem as superfícies das bolas.

Em geral, uma regra simples que deve ser seguida para minimizar a contaminação diz que as ferramentas e o recipiente devem ser mais duros/fortes que o pó a ser moído. Esta é a razão pela qual existem altos níveis de contaminação de Fe ao moer W e ligas deste material usando ferramentas de aço, pois o W e suas ligas são mais duros/fortes que o aço [72]. O uso de ferramentas muito duras/fortes, como WC e Al_2O_3 , para moer materiais moles também parece não ser a solução adequada, pois muitas impurezas proveniente das ferramentas (que se chocam entre si) são incorporadas ao pó.

A atmosfera de moagem é a maior causadora de contaminação por certos elementos, como o O e N. A vedação dos recipientes de moagem é um dos grandes facilitadores da interação indesejada do meio externo (usualmente ar) com o pó no interior do recipiente, e conseqüentemente, da contaminação por O e N. Na maioria destes casos, foram encontradas taxas de N maiores que as de O. A formação de uma fase cúbica em uma liga de Ti após longos períodos de moagem tem sido atribuída a presença de uma fase de nitreto de Ti, a qual também possui estrutura cúbica [78]. Após a absorção de O e N, o fato de continuar a moagem em ambiente inerte de argônio não permite remover o O e N absorvido pelas superfícies internas das partículas. A incorporação de impurezas durante a moagem reduz a pressão interna do recipiente de moagem, permitindo a entrada da atmosfera externa (ar), em casos de uma vedação insuficiente. Na prática, quando a vedação funcionar, pode-se observar uma dificuldade maior ao abrir a tampa do recipiente após a moagem, devido ao vácuo formado no seu interior, indicando que a contaminação foi mínima. O uso de vácuo ou gás inerte é desejável para prevenir ou minimizar a contaminação do pó.

Estudos realizados com duas atmosferas diferentes e dois tipos de vedante [79], mostraram que o uso de gases comprovadamente puros (99,998%) e bons materiais na vedação (teflon, borracha, graxa de vácuo, por exemplo) são fundamentais para minimizar a contaminação do pó a níveis de partes por milhão (ppm). O uso de gases ultra puros não é

economicamente viável e, portanto, este tipo de procedimento não é factível em escala industrial.

Estudos sistemáticos sobre a influência da atmosfera de moagem mostram que as ligas que absorveram mais N foram àquelas moídas em atmosferas de N e ar, como esperado. Porém, o resultado mais intrigante mostrou que as ligas com os níveis mais elevados de contaminação por O foram àquelas moídas em atmosfera de N e ar, e não aquela moída em ambiente de O. Este resultado só pôde ser racionalizado assumindo-se falhas na vedação do recipiente permitindo que o ar externo tenha entrado em contato continuamente com o pó. Quanto mais N ou O na atmosfera inicial (antes da moagem) do recipiente, mais difícil é a abertura do mesmo após a moagem, devido ao vácuo formado. Nesse caso, o ar externo é sugado para o interior do recipiente de acordo com a integridade do vedante e com a diferença de pressão interna e externa.

A contaminação a partir dos agentes de controle de processo é, talvez, a mais freqüente. Como a maioria dos ACPs são compostos orgânicos, com pontos de fusão e ebulição baixos, estes se decompõem durante a moagem devido ao aquecimento gerado. Os produtos da decomposição consistem basicamente de C, O e H, os quais formam carbetos, óxidos e hidretos indesejáveis. Em alguns casos, o uso dos ACPs pode minimizar a contaminação, como no caso onde estes reduzem as soldagens a frio entre as partículas do pó e as ferramentas de moagem. Entretanto, a melhor situação para evitar contaminações é não usar ACP, se isso for possível.

II.1.3 Procedimentos experimentais adotados nessa tese

As misturas binárias A_xB_{1-x} estudadas nessa tese foram selecionadas visando investigar a capacidade da técnica de SM em reproduzir fases previstas nos diagramas de fases de materiais de interesse científico e/ou tecnológico, normalmente produzidos por outras técnicas de síntese de materiais. Assim, foi possível seguir desvios nas propriedades físicas dos materiais produzidos por SM com relação às propriedades de materiais de mesma composição química produzidos por outras técnicas. Uma das escolhas (a mistura $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$) foi feita com intuito de testar o modelo termodinâmico que prevê o estado final (amorfo/cristalino) de um sistema binário submetido a SM. Vale destacar que este modelo foi desenvolvido pelo Prof. Dr. J.C. de Lima no próprio Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM).

Também foram levados em consideração aspectos de segurança, quanto aos riscos de manipular reagentes de alta toxicidade e explosivos.

Os procedimentos experimentais voltados à SM adotados nessa tese seguiram o seguinte roteiro:

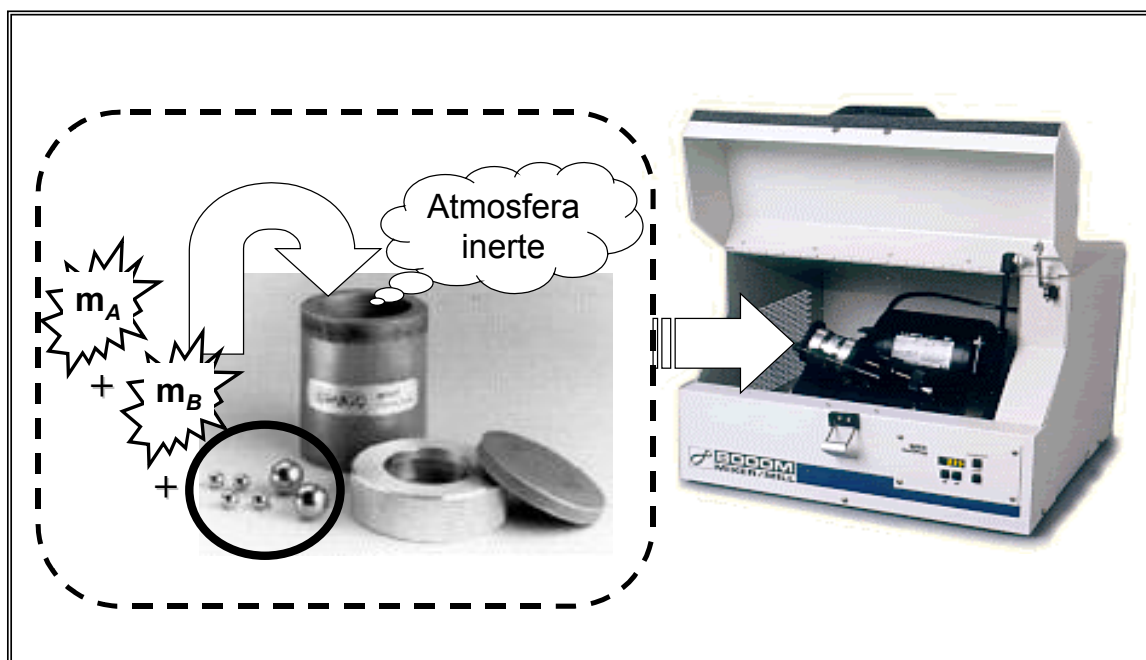


Figura 4: Esquema ilustrando os procedimentos adotados nessa tese para produzir *nanomateriais* por SM. À esquerda, foto do recipiente de aço inox e bolas usadas para moer. À direita, foto do moinho de agitação de alta energia modelo SPEX 8000.

- 1) Cálculo das massas dos reagentes A e B , considerando seus pesos atômicos, composição selecionada e a razão entre a massa total dos reagentes e a massa das esferas (BPR).
- 2) Pesagem e condicionamento das massas dos elementos A e B , adquiridos comercialmente, na forma de pós de alta pureza, em um recipiente de aço inox.
- 3) Adição das ferramentas de moagem (esferas maciças de aço inox) e fechamento do recipiente. O procedimento de fechamento é feito em ambiente de gás inerte (argônio) limitado por uma bolsa plástica (*glovebox*). Antes do fechamento do recipiente (já dentro da bolsa) são realizados três ciclos de enchimento e esvaziamento da bolsa com gás, minimizando a presença de ar no interior do recipiente.

- 4) Montagem do recipiente carregado em um moinho de agitação (SPEX 8000, ver Figura 4) e início da SM.
- 5) Interrupção da SM em determinados intervalos de tempo para coleta de pequenas amostras.

Considerando que todas as amostras produzidas e apresentadas nessa tese foram preparadas seguindo rigorosamente os mesmos procedimentos, inclusive, usando ferramentas (recipientes e esferas) iguais, razão de massas BPR iguais a 10:1 (exceto para as misturas $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36} - 5:1$; $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75} - 6:1$ e $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60} - 7:1$), mesmo gás inerte e o mesmo moinho, estudos sistemáticos da influência do tempo de moagem sobre o produto da SM foram realizados.

Outros métodos de síntese de *nanomateriais*

II.2 Geração de precipitados nanométricos

Este método é o mais usado na fabricação de nanomateriais e baseia-se na aglutinação de pequenos precipitados através da consolidação e síntese *in situ*. Ele pode ser dividido em três grandes categorias [80]:

i) Síntese a vácuo: Inclui as técnicas de pulverização (*sputtering*), abrasão a laser e fontes de íons “líquido-metal”. Consiste basicamente em arrancar átomos/moléculas da superfície dos materiais de interesse em uma atmosfera fechada e controlada, de modo que ao ocorrer à saturação dessa atmosfera com os elementos arrancados, estes começam a interagir e formar pequenos aglomerados.

ii) Síntese de fase gasosa: Nesta categoria destacam-se as técnicas de condensação em gás inerte, as técnicas que usam aquecimento via fornos, pirólise a laser, hidrólise de chama, e também técnicas de pulverização e abrasão a laser. O princípio básico de todas estas técnicas é volatilizar/evaporar/sublimar os elementos de interesse em uma atmosfera controlada, e em seguida, resfria-los subitamente, dando origem a agregados nanométricos. Como os próprios nomes das técnicas sugerem, existem varias maneiras de evaporar os materiais de interesse, no entanto o resfriamento quase sempre é feito via interações dos aglomerados com gases inertes frios.

iii) Síntese de fase condensada: As técnicas dessa categoria usam reações de decomposição e precipitação em soluções para gerar aglomerados de tamanho nanométrico. Cada classe de material, metal, semicondutor, cerâmico, possui um método preferencial de fabricação, mas todos usam reações químicas para galgar o objetivo comum.

II.3 Deposição de precipitados

Uma das maneiras de produzir peças massivas feitas de *nanomateriais* consiste em depositar pequenos aglomerados, gerados por um dos métodos de síntese já descritos, em substratos sólidos. Com esse propósito, três métodos de deposição têm sido largamente estudados [81, 82, 83] e serão brevemente apresentados aqui.

i) **Deposição de alta velocidade:** é feita através do acoplamento de uma evaporadora com uma câmara de deposição. A câmara de deposição possui um porta amostra, onde é colocado o substrato, que deve estar perpendicularmente posicionado com relação ao tubo de deposição. O tubo de deposição liga as câmaras de evaporação e deposição e é por onde circula o fluxo de gás que se encarrega de transferir os aglomerados evaporados até o substrato. A extremidade de deposição do tubo pode ser fina, permitindo obter padrões de deposição em forma de linha com cerca de 0.3 mm de largura. A temperatura do substrato e do gás portador são outros parâmetros que podem ser ajustados. É interessante ressaltar que, se um pó contendo partículas milimétricas for usado no lugar dos nanométricos durante evaporação, o resultado é desastroso, pois a deposição não ocorre. No jargão da metalurgia clássica este processo é baseado na consolidação balística, e pode ser aplicado para retirar finas camadas de material orgânico de substratos de vidro, cerâmica ou metal sem danificá-los. Usando um gás portador de CO₂ resfriado pode-se retirar camadas de *fotoreviste* de substratos de vidro com revestimento de Cr sem danificar o revestimento.

ii) **Deposição por feixe ionizado:** difere da deposição de alta velocidade na maneira de arrastar os aglomerados evaporados até o substrato. Nesse caso, uma nuvem atômica se expande adiabaticamente até um feixe de elétrons, que acelera os aglomerados contendo cerca de 1000 átomos até o substrato, sendo a energia de impacto um fator ajustável, geralmente 1 eV por átomo do aglomerado. Os aglomerados geralmente se dissociam quando atingem o substrato, removendo lentamente átomos ligados e impurezas e dando mobilidade para átomos que já haviam aterrissado na superfície, bem como aqueles que acabaram de se dissociar. Na realidade este é um processo assistido por feixe de elétrons, pois se acredita que grande parte do material que se fixa no substrato é feita de átomos neutros ou pequenos aglomerados, sendo uma ínfima porcentagem feita por aglomerados ionizados. Esta técnica é muito usada para a fabricação de filmes finos, como Al epitaxial sobre Si, e tem sido usada comercialmente para revestir espelhos com ouro.

iii) **Consolidação:** é feita através da compactação do *nanomaterial* até pressões da ordem de 5 GPa. Para efetuar esse processo foi desenvolvido um aparato que consiste de uma

evaporadora de alto vácuo acoplada a uma unidade de compactação. O material evaporado condensa na forma de pequenos aglomerados em contato com o gás inerte e é atraído para um dedo frio (contendo N líquido) posicionado no centro da câmara de evaporação. Terminada a evaporação o material é raspado desse dedo frio e colocado no sistema de compactação. A compactação é feita em dois estágios, um à baixa e outro a altas pressões. Além disso, a temperatura pode ser facilmente modificada durante a compactação e, como consequência o pó torna-se parcialmente sinterizado, atingindo densidades entre 70 e 90% em relação aos massivos.

Durante o processo de raspagem do pó depositado no dedo frio, algumas partículas se aglomeram e formam regiões de contorno, porém a maior parte das interfaces é formada durante o processo de compactação. Antes que duas partículas (com dimensões nanométricas) são colocadas em contato, seus átomos ocupam sítios regulares de uma rede cristalina, com possíveis relaxações nas superfícies livres. Quando colocadas em contato componentes interfaciais são formadas. É interessante ressaltar que apesar de aparentar ser um processo simples, detalhes que ocorrem durante a compactação não foram ainda bem caracterizados.

II.4 Sol-gel

Este método tem sido largamente usado na fabricação de líquidos e vidros, mas tem sido aplicado na produção de cerâmicas com estruturas nanométricas. Este método consiste em introduzir um núcleo cristalino em uma matriz a fim de reduzir a energia de nucleação requerida para formar a fase desejada, ou seja, usa-se uma semente para catalisar a nucleação [84].

Uma vantagem significativa dessa técnica em comparação com outras que utilizam altas temperaturas (calcinação, evaporação, etc.) é a baixa temperatura usada, o que permite superar problemas na preparação de compostos contendo uma ou mais componentes com alta pressão de vapor, como o Pb em ligas ferroelétricas de $(\text{BaPb})\text{TiO}_3$, onde o processo é comprometido pela perda de Pb quando em temperaturas elevadas. A superfície específica do composto feito por este método é de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que para o produto da calcinação o valor é bem menor $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Capítulo III

Técnicas usadas na caracterização de *nanomateriais*

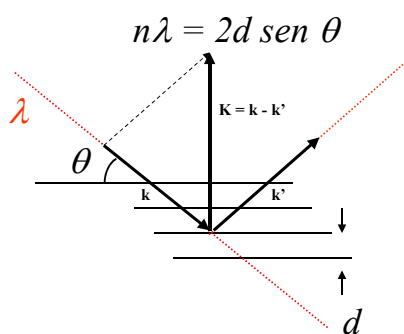
As propriedades físicas (estruturais, térmicas, ópticas, etc.) dos *nanomateriais* (cristalinos e amorfos) produzidos por SM foram investigadas através do uso das seguintes técnicas: difração de raios-X (XRD), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análises químicas (EDX, EDS, AAS, ICP-MS, etc.), espectroscopia Raman (RS), espectroscopia Mössbauer (MS), absorção de raios-X (XAS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e refinamentos de estrutura/ajustes pelos métodos Rietveld/Monte Carlo reverso (RMC), etc.

A seguir são apresentados, de forma sucinta, os conceitos técnicos/teóricos, bem como as informações que podem ser exploradas de cada uma das técnicas. Também são apresentados os colaboradores que viabilizaram o uso de muitas das técnicas mencionadas nessa tese.

III.1 Difração de raios-X:

A técnica de difração de raios-X é uma das técnicas de caracterização de materiais mais simples. Excelente para extrair dados de materiais cristalinos, mas também pode ser muito útil no estudo de materiais amorfos. O equipamento utilizado é relativamente barato e possibilita uma grande variedade de usos. Apesar de tudo isso, há problemas para resolver átomos muito leves (H ou C) ligados a átomos pesados (Fe, Mo), ou átomos com número atômico muito próximo (Fe e Co).

A radiação monocromática de comprimento de onda (λ) incide sobre o material que se quer estudar, ocorrendo assim uma reflexão de Bragg. A onda incidente tem



vetor de onda \mathbf{k} , a refletida tem vetor de onda \mathbf{k}' . A diferença entre eles é definida por $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Porém, como é uma reflexão, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, ou $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. A Figura 5 exemplifica de maneira resumida a situação descrita acima.

Figura 5 : Representação gráfica da Lei de Bragg.

Considerando que os vetores \mathbf{k} e \mathbf{k}' fazem um ângulo θ com os planos atômicos do material estudado, a direção de \mathbf{k}' faz um ângulo 2θ com a direção de \mathbf{k} . Logo, pode-se relacionar uma grandeza do material (distâncias entre os planos atômicos - interplanares) com uma grandeza da radiação (λ). Com isso, sabendo o λ da fonte

utilizada pode-se determinar suas distâncias interplanares (d) e, conseqüentemente, o arranjo atômico do material em questão. A lei que rege este fenômeno é chamada Lei de Bragg (descrita na Figura 5)

Assim, intuitivamente pode-se deduzir que para materiais cristalinos, os padrões de XRD apresentarão linhas estreitas ($\Delta\theta \sim 1^\circ$) e bastante intensas, dependendo exclusivamente da cristalinidade da amostra, uma vez que os materiais cristalinos possuem distâncias interplanares muito bem definidas devido as propriedades de simetria. Por outro lado, os materiais amorfos, por não apresentarem ordenamento atômico de longo alcance, ou seja, possuem uma distribuição de distâncias interplanares bastante larga, devem apresentar padrões de XRD com linhas extremamente largas ($\Delta\theta \sim 20^\circ$) e pouco intensas.

Os índices de Müller são capazes de descrever a família de planos e permitem relacionar duas grandezas provenientes de espaços distintos: as distâncias interplanares (d) do espaço real e os parâmetros de rede (a, b, c) do espaço recíproco. As equações abaixo são as mais simples e descrevem as relações para redes cúbicas ($a=b=c$), ortorrômbicas ($a \neq b \neq c$) e hexagonais ($a=b \neq c$), respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} &= \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}; \\ \frac{1}{d^2} &= \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2; \\ \frac{1}{d^2} &= \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2})$$

Neste trabalho os padrões de raios-X das amostras moídas foram coletados de tempos em tempos a fim de determinar a evolução estrutural das amostras em função do tempo de moagem, ou seja, a existência de ligações químicas entre os reagentes e se ligas produzidas eram estruturas cristalinas, amorfas, ou parcialmente amorfizadas.

No caso de cristais, a refinamento dos padrões através do método Rietveld forneceu os parâmetros de rede refinados, densidade, quantificação de fases (quando da coexistência destas), estimou tamanho médio de cristalitos (usando largura de linha a meia altura e a Eq. 3 [85]), etc.

III.1.1 Ajustes dos padrões de raios-X

Cristais (Método de Rietveld)

O Método de Rietveld [86] é um método de refinamento de estruturas cristalinas que faz uso de dados experimentais obtidos por difração de raios X ou nêutrons. A estrutura cristalina é refinada de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. E quando o ajuste ficou “o melhor possível”, diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real (ou o melhor possível). O que o método de Rietveld faz é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\epsilon_i = y_i - y_{oi}$) atinja um valor mínimo.

Para usar o método é preciso ter: o módulo de programas (GSAS, Fullprof, DBW9807, size2k, etc.), difratograma experimental e suas condições de medida, dados cristalográficos da(s) fase(s) indexada(s), escolher corretamente parâmetros de ajuste do método (detalhes da fonte de radiação usada, da amostra, tipos de funções usadas, etc.) e critérios físicos para analisar os resultados quantitativos.

É bem conhecido o fato de que a forma de um pico de difração pode ser descrita por uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz, ou seja, pode ser descrita por uma função de Voigt. Essa função serve para ajustar um pico de Bragg, se não existir uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito ou microdeformação. Porém, essa não é a situação mais corriqueira em materiais analisados, ou seja, os cristalitos são normalmente distribuídos em uma faixa de tamanhos, de forma que o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função de Voigt, mas por uma soma (e não convolução) de mais de uma função de Voigt. Com isso, um grande problema aparece, pois ajustar o perfil com mais de uma função se torna praticamente impossível devido às grandes correlações entre os parâmetros. Ainda não se tem uma solução adequada e a discussão está em aberto para novas idéias. De qualquer forma, a solução deverá levar em conta a distribuição de tamanhos de cristalitos.

Assim para calcular o tamanho médio de cristalito das amostras produzidas por SM utilizou-se as larguras a meia altura de uma única função de Voigt para cada pico de Bragg na equação do tipo (Eq. 3) [85]:

$$\left(\frac{\Gamma \cos \theta}{C_m \lambda} \right)^2 = \frac{1}{L^2} + \xi^2 \left(\frac{\sin \theta}{C_m \lambda} \right)^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

onde L é o tamanho médio de cristalito e ξ a microdeformação nos cristalitos; Γ é a largura de linha total (contendo alargamentos devido ao tamanho de cristalito e a microdeformação; que podem ser deconvoluídos na forma $\Gamma^2 = \Gamma_d^2 + \Gamma_\xi^2$) e θ a posição de cada pico do difratograma, λ é o comprimento de onda da radiação usada e C_m é uma constante dependente das condições experimentais da medida. Vale salientar que a fórmula de Scherrer é uma particularização da Eq.3, a qual desconsidera a microdeformação ($\xi=0$) nos cristais. É interessante ressaltar que o alargamento dos picos causado pela microdeformação é mais importante que se pode imaginar, porém, a dificuldade de separar corretamente sua contribuição dos outros fatores causadores de alargamento, como o tamanho de cristalito e a largura de linha (resolução) instrumental, faz com que seu tratamento seja negligenciado em grande parte dos estudos envolvendo determinação estrutural por difração de raios-X.

O método de Rietveld pode fornecer, ainda, a proporção em massa de cada fase presente em uma amostra, desde que essas fases sejam cristalinas e estejam sendo consideradas nos refinamentos. Porém, para uma amostra com duas fases de grande diferença no coeficiente de absorção pode não ser necessária a correção para a microabsorção, desde que o produto $\mu D < 1$. O que deve ser levado em conta é o produto entre a microabsorção μ e a espessura média das partículas D .

Amorfos (Monte Carlo Reverso e Adição de Esferas Rígidas)

É difícil enfatizar a importância do conhecimento da estrutura microscópica de materiais amorfos. Sem esta informação, a interpretação de muitos experimentos cai na categoria da especulação. Nos últimos anos é crescente o número de publicações sobre a produção de materiais amorfos, inclusive por SM, porém, um número muito pequeno deles lida com a determinação da estrutura atômica destes extraídas a partir de funções distribuição radial (RDF) deduzidas de medidas de absorção de raios-X (EXAFS), difração de raios-X ou nêutrons.

Alguns dos trabalhos desenvolvidos nessa tese basearam-se em dois métodos para determinação da estrutura atômica de amorfos, os quais são apresentados resumidamente a seguir.

Monte Carlo Reverso (RMC)

O método de RMC [87] foi criado para suprir a carência de modelos gerais e que concordem quantitativamente com os dados de difração de sistemas desordenados. Simulações usando o método RMC permitem construir um modelo estrutural partindo

de uma célula tri-dimensional, cuja estrutura atômica possa reproduzir quantitativamente e qualitativamente os resultados experimentais de difração (fator de estrutura total). Ao contrário do que ocorre com os métodos de Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (MD), no RMC o ajuste é feito comparando os fatores de estrutura total (experimental e calculado), não sendo necessários potenciais interatômicos e dados obtidos por diferentes técnicas experimentais (difração de raios-X, nêutrons e absorção de raios-X) podem ser combinados. Além disso, nas simulações por MC e MD é difícil saber como alterar corretamente os potenciais interatômicos e um processo iterativo é computacionalmente custoso e tem sido aplicado em poucos casos. Dos resultados do ajuste por RMC pode-se extrair uma mapa completo da estrutura atômica: número de primeiros vizinhos, as distâncias destes em relação ao átomo central, a distribuição angular das ligações existentes, etc.

Para realizar o ajuste RMC são necessários: o pacote de programas (disponível gratuitamente na internet), composição da liga, densidade, dados cristalográficos iniciais e vínculos físicos, além de, é claro, do espectro experimental (XRD, ND, EXAFS). No caso de um dado experimental de XRD, o fator de estrutura total experimental $S(K)$ é extraído diretamente do difratograma de raios-X, mas não antes de serem feitas às devidas correções de polarização, absorção e espalhamento inelástico, seguindo o procedimento descrito por Wagner [88]. Os termos de dispersão anômala, f' e f'' , usados nas correções são extraídos da tabela compilada por Sasaki [89]. Detalhes sobre o cálculo do fator de estrutura podem ser vistos no ANEXO I.

O procedimento do método é bastante simples. Ele define uma diferença entre sinal experimental e calculado. Em geral se calcula o fator de estrutura de uma configuração estrutural previamente definida pelo usuário com base no sistema em estudo (tipos de elementos, densidade aproximada da liga e vínculos de distância interatômica, que de certa forma definem um potencial). Dai em diante entram os conceitos estatísticos. Define-se a probabilidade e o desvio padrão para cada configuração estrutural proposta. Em seguida são propostos deslocamentos atômicos “aleatórios” (segundo cadeia de Markov [87]) e, conseqüentemente, novas configurações e fatores de estrutura para o sistema, sem comparar este último com dados experimentais, afim de termalizar o sistema, de forma que o mesmo perca a memória sobre a configuração inicial proposta. Feito isso, o ajuste começa, então sucessivos deslocamentos são propostos e a função diferença (erro) entre o fator de estrutura antes e depois do deslocamento é sistematicamente calculada e comparada

com o valor inicial, se o novo valor for menor que o inicial (o ajuste melhorou) o deslocamento proposto é aceito integralmente, senão ele é aceito com uma probabilidade (que varia com a exponencial da função erro). É interessante ressaltar que o uso da cadeia de Markov para gerir os deslocamentos propostos faz com que o sistema não guarde memória de sua configuração inicial e isso faz do método uma determinação estrutural *ab initio*, muito mais que um simples processo de refinamento de dados.

Outras medidas experimentais (NMR, EPR, Raman) sobre a amostra estudada que não podem ser usadas diretamente pelo RMC podem servir como auxílio na determinação dos vínculos do sistema. Os vínculos mais usados são aqueles relacionando a aproximação mínima entre dois átomos. Devido a erros e/ou limitações experimentais, problemas de manipulação de dados, etc., o método pode vir a propor distâncias menores que a soma dos raios atômicos, o que sabe-se ser fisicamente irreal. Outros vínculos podem ser criados para limitar o número de coordenação e a densidade.

A estrutura tri-dimensional produzida pelo RMC não é única, ela é simplesmente um modelo que é consistente com os dados experimentais e os vínculos propostos para o sistema. Por isso, no caso de duas configurações possíveis, é impossível determinar qual é a correta sem informações adicionais (Raman, DSC, etc.). Uma desvantagem do RMC é que ele tenta propor a estrutura mais desordenada possível (maximização da entropia configuracional) e a imposição de vínculos neutraliza/interfere neste critério de maneira decisiva, de maneira que apenas um conjunto limitado de configurações será testado.

Modelo de Adição de Esferas Rígidas (AHS)

Desde 1977 a estrutura atômica de ligas metálicas amorfas vem sendo estudada com base na extrapolação das considerações feitas para tratar o estado líquido. A equação de Percus-Yevick (PY) é aplicada com sucesso em sistemas onde as forças de curto alcance são dominantes. Ela possui soluções exatas para um potencial de esferas-rígidas possibilitando obter expressões analíticas para as funções de distribuições de pares e fatores de estrutura parciais. Um bom artigo de revisão sobre os cálculos de PY pode ser encontrado na Ref. [90] e na Ref. [91], onde Gazzillo et al. propõe um modelo não-aditivo de esferas rígidas (NAHS) para tentar reproduzir certos efeitos (pré-picos) observados nos difratogramas XRD de algumas ligas amorfas (Ni-Ti, por exemplo), porém outros detalhes não foram reproduzidos.

A avaliação da estrutura local proposta pelo modelo AHS é feita comparando as funções de distribuição reduzida e radial obtidas pelo modelo [$G^*(r)$ e $RDF^*(r)$] com

aquelas fornecidas pela experiência [$G(r)$ e $RDF(r)$]. As funções $G(r)$ e $RDF(r)$ experimentais são derivadas de sucessivas transformadas de Fourier da função $S(K)$ experimental (ver ANEXO I), a qual pode se multiplicada por um fator de amortecimento $\exp(-\sigma^2 K^2)$. Já as funções calculadas segundo o modelo AHS, $S_{ij}^*(K)$, levam em conta o formalismo de Faber-Ziman e geram as funções $S^*(K)$, $G^*(r)$ e $RDF^*(r)$ usando, fundamentalmente, a concentração e os parâmetros elementares dos átomos envolvidos e sucessivas transformadas de Fourier (ANEXO I). Além disso, é bem conhecido que a intensidade do halo principal do fator de estrutura extraído do padrão experimental é mais alargado que o calculado $S^*(K)$ pelo modelo AHS. Então, o fator $S^*(K)$ tem que ser multiplicado por uma função $\exp(-\sigma^2 K^2)$ afim de introduzir um “efeito desordem” ao modelo. Só então as funções $G_{ij}^*(r)$ e $RDF_{ij}^*(r)$ parciais são calculadas através de sucessivas transformadas de Fourier (detalhes no ANEXO I). Finalmente, as distâncias interatômicas e números de coordenação previstos pelo modelo AHS são obtidos através dos valores de máximo e da área integrada do pico principal (primeiro pico) das funções $G_{ij}^*(r)$ e $RDF_{ij}^*(r)$ parciais, respectivamente.

III.2 Calorimetria diferencial de varredura

O objetivo da calorimetria é a realizar medidas de calor. Medir calor significa medir trocas de calor. Como reações químicas e muitas transições físicas estão conectadas com a geração ou consumo de calor, a calorimetria é um método universal de investigação de tais processos. A técnica mais usada nos dias de hoje é a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

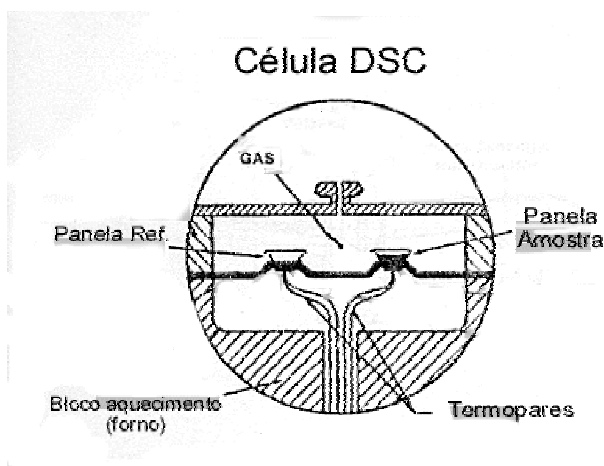
DSC permite medir variações no calor de reação/transição e nos fluxos de calor devido a mudanças de temperatura, utilizando pequenas quantidades de amostra (miligramas) e com precisão suficientemente alta para detectar variações de calor de 5%, ou menores. Entre as possíveis aplicações da técnica destacam-se a caracterização de materiais, investigações de estabilidade, evolução de diagramas de fase, determinação de pureza, investigações sobre cinética, pesquisas sobre segurança, etc.

O DSC de fluxo de calor pertence à classe de calorímetros de troca de calor. Nestes DSCs uma quantidade definida de calor é trocada via resistência térmica. O sinal medido é a diferença de temperatura, a qual descreve a intensidade da troca de calor e é proporcional ao fluxo de calor Φ .

Nos DSCs de fluxo de calor comerciais o caminho de condução de calor é realizado em diferentes configurações. O mais comum dos tipos de DSC de fluxo de calor é o tipo disco com um suporte para amostras sólidas. Este sistema permite medir com altas taxas de aquecimento, suas constantes de tempo e de volume da amostra são pequenas, mas possui alta sensibilidade por unidade de volume.

A principal característica do sistema DSC de fluxo de calor, do tipo disco, é que o fluxo de calor do forno passa simetricamente através dos discos de boa condutividade térmica. Os recipientes da amostra e da referência são posicionados nos discos simetricamente em relação ao centro da célula para evitar incertezas de medida. Os sensores de temperatura são integrados internamente aos discos ou fixados na superfície destes. Cada sensor de temperatura cobre praticamente toda a área de contato do recipiente, de forma que a calibração do sistema é feita independentemente do posicionamento da amostra no interior do recipiente (Figura 6).

Figura 6: Diagrama esquemático de uma célula DSC do tipo disco.



Metais, vidro de quartzo ou cerâmicas podem ser usados como materiais para a fabricação dos discos. Já os sensores de temperatura podem ser de diversos tipos: termopares, termômetros de resistência, etc.

Quando o forno é aquecido (em geral, linearmente no tempo e, mais recentemente, em modo modulado) o calor flui através do disco da amostra. Quando o arranjo é idealmente simétrico (amostra e referência do mesmo tipo), fluxos iguais de calor atravessam a amostra e a referência. O sinal diferencial de temperatura ΔT é então nulo. Se o estado estacionário de equilíbrio é perturbado por uma transição da amostra, um sinal diferencial é gerado, o qual é proporcional a diferença de fluxo de calor da amostra e da referência.

$$\Phi_{AM} - \Phi_{REF} \sim -\Delta T \quad (\Delta T = T_{AM} - T_{REF}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Como em situações reais não ocorrem situações de simetria térmica e as amostras apresentam diferenças consideráveis, sempre haverá um sinal diferencial ΔT ,

mesmo fora dos intervalos de transição. O sinal ΔT dependerá da temperatura e das propriedades da amostra.

A medida do sinal ΔT é sempre obtido através de sinais elétricos. Em quase todos os DSCs o fluxo de calor medido Φ_m é calculado internamente usando uma expressão do tipo:

$$\Phi_m = -C' \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 5})$$

onde C' é um fator ajustado através da calibração do sistema de medidas.

Os DSCs de fluxo de calor, do tipo disco, podem ser aplicados em intervalos de temperatura desde 190 °C até 1500 °C. A máxima taxa de aquecimento é de 100 °C/min. As constantes de tempo típicas são da ordem de alguns segundos (3 a 10 s). As medidas de ruído nos sinais medidos estão entre 1 mW e 5 μ W, dependendo da taxa de aquecimento. A incerteza total da medida de calor fica em torno de 5%, e espera-se que fique em torno de 2% em casos em que mais tempo e esforços são empregados.

Nessa tese as análises de curvas de DSC permitiram detectar reações exo- e endo-térmicas ligadas a fenômenos de cristalização de fases amorfas e; fusões, decomposições e transições de fases cristalinas nas amostras. Em alguns casos essas reações permitiram identificar a contaminação das amostras por oxigênio. Além da parte qualitativa, foi possível quantificar variações de calor (variações de entalpia) associadas a decomposições e/ou transições de fases e, calcular energias de ativação necessárias para promover cristalização de fases amorfas.

III.3 Análises químicas

A técnica de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX/EDS) foi muito útil no desenvolvimento dos estudos dessa tese por permitir aferir a concentração dos elementos químicos usados na fabricação das ligas por moagem e também identificar contaminantes provenientes do meio de moagem, como Fe, Ni, Cr, O, etc. A seguir são apresentados os princípios físicos básicos desta técnica, pois foi à técnica mais usada na determinação da composição química das amostras produzidas/estudadas nessa tese, apesar de terem sido usadas outras técnicas (mencionadas no final da seção).

O espectrômetro de EDX trabalha sobre o princípio de que a energia de um fóton E está relacionada com a frequência da onda eletromagnética ν pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley ($\nu^{1/2} = Z - C$, sendo Z o

número atômico e C uma constante), pode ser formulada em termos de energia $(E/h)^{1/2} = Z - C$ e, portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado

Quando a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias utilizando um contador Si (Li) (cristal de silício dopado com lítio) e um analisador de amplitude multicanal (MCA). Este contador produz pulsos com amplitudes proporcionais à energia do feixe incidente. Os pulsos são classificados pelo MCA segundo suas amplitudes, determinando então os elementos presentes na amostra.

Outras técnicas também foram usadas para uma das misturas produzidas/estudadas ($\text{Co}_{25}\text{Se}_{75}$), foram elas: as espectroscopias de massa por indução de plasma (ICP-MS) e de absorção atômica (AAS). A primeira delas é extremamente sensível e pode ser usada para identificar quantidades de contaminantes de até uma parte por milhão (ppm). As medidas da quantidade de Fe, Cr e Ni de uma das ligas produzidas por SM mostram que os valores medidos por EDX são de 15 a 40 % maiores que os obtidos por ICP/MS e AAS, indicando assim que os valores obtidos por EDX podem ter sido superestimados. Elementos com Z pequeno (como H, N, O, etc.), também podem estar susceptíveis a estes desvios na quantificação, pois amostras na forma de pó apresentam alta reatividade com estes elementos em decorrência do excesso de superfícies livres das partículas do pó. Medidas micro-análise química (EDS) também foram feitas e permitiram a determinação da composição química de micro-regiões selecionadas durante a captação de imagens por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de duas das amostras ($\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ e $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$) produzidas/estudadas nessa tese. Esta poderosa técnica experimental permitiu traçar um mapa da distribuição atômica nas amostras e identificar as micro-regiões de maior concentração de contaminantes.

III.4 Espectroscopia Raman

Muitos fenômenos resultam da simples incidência de luz na superfície de um material. Parte da luz é absorvida, parte é refletida e parte transmitida, seguindo as regras de reflexão e refração (Figura 7). Porém, existem ainda alguns fenômenos mais raros que, devido à baixa eficiência destes, apresentam dificuldade serem detectados. Um bom exemplo é o espalhamento de luz, que pode ocorrer sem mudança na energia (elástico) ou com a mudança de energia dos fótons espalhados pela matéria (inelástico).

Podemos escrever classicamente os efeitos desses fenômenos partindo de expansão da equação que relaciona a polarizabilidade (P) e o campo elétrico (E)

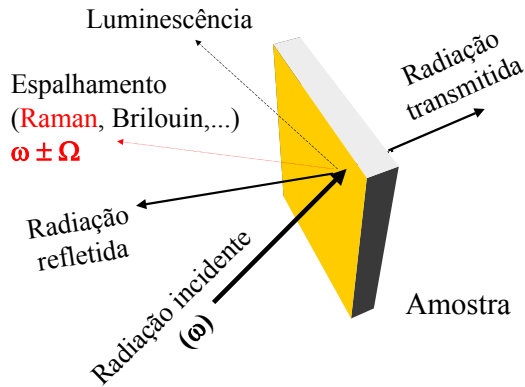


Figura 7 : Diagrama de possíveis fenômenos decorrentes da interação da radiação com a matéria.

$$\mathbf{P} = \chi_{ij}^{(n)} \mathbf{E} \quad (\text{Eq. 6})$$

Devido às flutuações atômicas a susceptibilidade elétrica $\chi^{(n)}$ não pode ser considerada uma constante (escalar) e deve ser considerada como um tensor dependente do vetor de onda \mathbf{q} que representa as flutuações do meio já quantizadas em forma de fônons:

$$\chi_{ij} = (\chi_{ij})_0 + \sum_m \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial q_m} \right)_0 q_m + \sum_{m,1} \left(\frac{\partial^2 \chi_{ij}}{\partial q_m \partial q_1} \right)_0 q_m q_1 + \dots \quad (\text{Eq. 7})$$

Assim, o vetor \mathbf{P} pode ser escrito como

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (\text{Eq. 8})$$

Somente o primeiro termo da expansão representa os efeitos não lineares de interesse e considerando a aproximação de ondas planas, temos.

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(1)} &= \chi_0 E_0 \cos \omega_0 t + \dots && \text{Rayleigh} \\ \dots + 1/2 \chi_m E_0 \cos [(\omega_0 - \Omega_m)t + \delta_m] + \dots && \text{Raman Stokes} \\ \dots + 1/2 \chi_m E_0 \cos [(\omega_0 + \Omega_m)t + \delta_m] && \text{Raman Anti-Stokes} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 9})$$

Note que o espalhamento Rayleigh ocorre sem mudança de energia (elástico) e enquanto que o Raman muda a energia da onda espalhada (inelástico). Assim como todos processos de espalhamento, o espalhamento Raman também obedece às leis de conservação de momento e energia:

$$\hbar \omega_i = \hbar \omega_e \pm \hbar \Omega_f \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\hbar \mathbf{q}_i = \hbar \mathbf{q}_e + \hbar \Omega_f \quad (\text{Eq. 11})$$

Os índices referem-se ao fóton incidente (i), espalhado (e) e (f) fônon. Já os sinais + e – representam os processos Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman pode ser entendido simplificadamente como um processo onde há a absorção de um fóton de luz incidente

com energia $\hbar\omega_i$ por um elétron (virtual) que decai emitindo um fóton de energia $\hbar\omega_e$ e um fônon de energia $\hbar\omega_f$.

É possível prever quais modos de vibração serão ativados pela incidência de um feixe de radiação sobre uma amostra orientada. As relações de simetria representadas por um tensor Raman \mathfrak{R} e as polarizações da radiação incidente \mathbf{e}_i e espalhada \mathbf{e}_e denominam-se regras de seleção e permitem deduzir os resultados experimentais. Logo, a intensidade de luz espalhada por um modo de vibração (fônon) é dado pela expressão:

$$I \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \mathbf{e}_e|^2 \quad (\text{Eq. 12})$$

Grande parte dos experimentos é feito em geometria de retro-espalhamento de forma que $\mathbf{e}_e \parallel \mathbf{e}_i$. Para realizar o experimento é necessária uma fonte de luz coerente e monocromática (laser), um sistema óptico (espelhos, lentes objetivas, etc.), um monocromador e um detector supersensível.

A técnica Raman data de 1928, porém somente com o advento dos lasers na década de 60 é que esta obteve maior destaque e desenvolvimento. O laser de Ar^+ é o mais utilizado e produz linhas de emissão em todo o espectro visível com alta potência na sua linha principal 514 nm ($>1\text{W}$). Outro problema da técnica é que a luz espalhada além de ser fraca, a diferença entre a frequência da luz espalhada e a frequência do laser é da ordem de 1%, solicitando um espectrômetro de alta resolução. O sistema de detecção de fótons passou por uma recente revolução com o advento do CCD (*charge couple device*). As primeiras experiências Raman foram realizadas usando placas fotográficas como detector, anos mais tarde os tubos fotomultiplicadores substituíram as placas, otimizando a contagem e aumentando a sensibilidade, porém perdendo o caráter de detecção espacialmente resolvida. Os CCDs acoplaram a eficiência e sensibilidade das fotomultiplicadoras com a resolução espacial das placas fotográficas, permitindo ainda uma redução brutal no tempo de aquisição de dados.

A Figura 8 a seguir apresenta um esboço de um arranjo experimental para realização de medidas Raman.

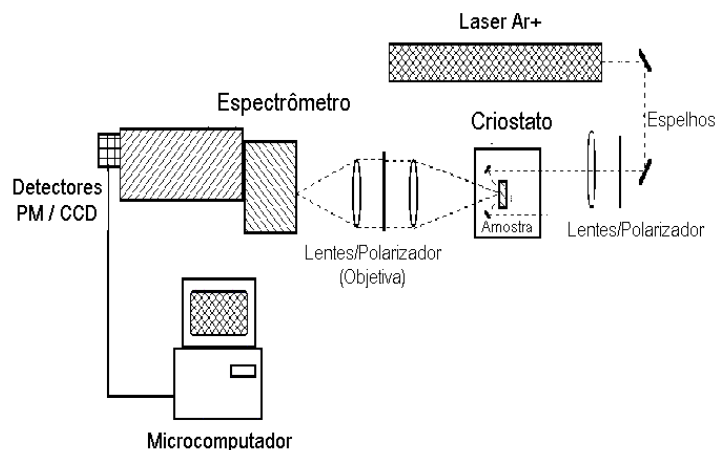


Figura 8 : Arranjo experimental de um espectrômetro Raman.

As análises dos espectros experimentais obtidos nessa tese e as regras de seleção Raman permitiram identificar modos vibracionais de fases cristalinas/amorfas obtidas e seguir seu comportamento em função do tempo de moagem. A ativação de modos vibracionais proibidos pelas regras de seleção foram, via de regra, associados a efeitos de desordem estrutural. Além disso, os modos vibracionais associados a uma das componentes da mistura inicial (material não-reagido) puderam ser facilmente identificados no caso de reações incompletas e/ou presença de óxidos.

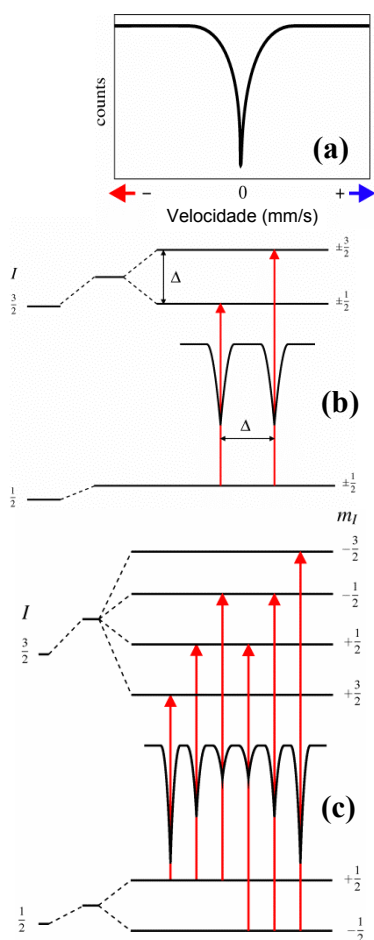
Nessa tese a maior parte das medidas Raman foram feitas em um espectrômetro com um triplo-monocromador Jobin-Yvon (modelo T64000) acoplado a um microscópio óptico, detector CCD e sistema de contagem de fótons ligado a um computador. Porém, as medidas Raman sob altas pressões foram realizadas usando um espectrômetro Dilor (modelo XY) acoplado a uma lente focalizante, detector CCD e sistema de contagem de fótons ligado a um computador. Mais detalhes técnicos sobre os arranjos experimentais usados nessa tese são apresentadas no fim desse Capítulo.

III.5 Espectroscopia Mössbauer

A principal vantagem da espectroscopia Mössbauer com ^{57}Fe é que se trata de uma técnica específica para materiais contendo Fe com precisão maior que obtida através de experimentos de difração de raios-X (XRD). A espectroscopia Mössbauer propicia informações sobre o estado de valência, número de coordenação, forças de campo cristalino, e temperaturas de ordenamento magnético, etc. Fases comuns de óxidos de Fe como a magnetita e hematita podem ser facilmente distinguidas entre si, bem como do Fe em camadas de silicato. Esta versátil, altamente sensível, e não

destrutiva técnica tem um vasto campo de aplicações incluindo geoquímica, ciência de solos, e ciência dos materiais.

A espectroscopia Mössbauer é um tipo de espectroscopia nuclear envolvendo a emissão e absorção ressonante de raios gama (ou seja, efeito Mössbauer). Este efeito requer uma transição nuclear sem recuo do núcleo. A energia da fonte de fótons deve ser idêntica a energia da transição nuclear do absorvedor. A probabilidade de haver transições livres sem recuos aumenta com a rigidez da fonte e do absorvedor (amostra a ser analisada), assim torna-se mais elevada para sólidos a baixas temperaturas. Em instrumentos convencionais, a energia da fonte é ajustada, numa faixa bastante estreita (dezenas de neV), usando o efeito Doppler. Essa fonte é repetitivamente acelerada, em



uma faixa de velocidades que vai desde alguns mm/s até centenas de mm/s, para adicionar ou subtrair energia dos fótons que são emitidos. Quando a energia do fóton emitido pela fonte entra em ressonância com a energia da transição nuclear do absorvedor, ocorre uma absorção ressonante. Devido a subsequente emissão do fóton absorvido não apresentar direções preferenciais, em contraste com o fóton da fonte que é direcionado ao detector, um decréscimo na intensidade do sinal de fundo é observado em energias (velocidades) onde a absorção ressonante ocorre, dando origem aos diferentes espectros Mössbauer (Figura 9).

Figura 9: Espectros Mössbauer: (a) caso particular: absorvedor tem a mesma envoltória eletrônica que a fonte \Rightarrow singlete centrado em 0 mm/s; (b) dubleto devido ao desdobramento quadrupolar e, (c) sexteto devido ao efeito Zeeman nuclear.

Parâmetros do espectro Mössbauer :

(a) O deslocamento isomérico (IS) se manifesta como um afastamento, em relação ao zero de velocidade, da centróide do espectro de ressonância. Ele é consequência da diferença entre o estado excitado e o fundamental, da energia de

interação eletrostática entre a densidade de cargas nucleares e da distribuição de cargas eletrônicas (que possuem uma probabilidade finita de serem encontradas na região nuclear).

A descrição do IS é feita considerando dois fatores: um puramente nuclear e outro essencialmente atômico (químico), pois só contém diferenças nas densidades eletrônicas dos núcleos entre fonte e absorvedor. É importante salientar que o IS depende tanto da fonte quanto do absorvedor.

O IS é sensível ao número de elétrons de valência envolvidos nas ligações químicas entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos. Assim, se o número de elétrons $3d$ do íon Fe aumenta, a densidade de elétrons s no núcleo diminuirá e o IS aumenta.

(b) Desdobramento quadrupolar

No estado excitado ($I=3/2$) o núcleo do ^{57}Fe possui um momento de quádruplo nuclear (Q), ou seja, a distribuição de cargas nucleares deste estado não é esférica. Essas interações quadrupolares de natureza eletrostática são originadas devido à existência de assimetrias na distribuição de cargas extranucleares, ou seja, devido à existência de um gradiente de campo elétrico (EFG).

Para o caso do ^{57}Fe (e também do ^{119}Sn) em que $I_g=1/2$ e $I_{ex}=3/2$ a interação quadrupolar não altera o nível fundamental, mas desdobra (parcialmente) o primeiro nível excitado em dois sub-níveis ($m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$). O resultado deste desdobramento quadrupolar (QS) é a separação do centróide em dois picos (ver Figura 9). A magnitude do QS é proporcional ao EFG o qual por sua vez, é uma medida da distorção da simetria cúbica tanto da distribuição da densidade eletrônica quanto do arranjo dos ligantes ao redor do átomo absorvedor.

(b) Desdobramento magnético

Sempre que o número quântico do spin nuclear for maior que zero, o núcleo apresentará um momento de dipolo magnético. Este momento de dipolo magnético pode interagir com um campo magnético e o efeito deste campo é de desdobrar completamente a degenerescência dos estados de energia nucleares (chamado efeito Zeeman nuclear). O desdobramento dos estados fundamental e primeiro excitado do ^{57}Fe apresenta seis transições permitidas, dando origem a um espectro Mössbauer com seis linhas (Figura 9).

Para alguns dos estudos dessa tese (sobre ligas contendo Fe) a espectroscopia Mössbauer foi extremamente útil na determinação do caráter magnético das fases

crystalinas nucleadas durante a moagem, verificando inclusive as transições de fases estruturais/magnéticas, determinando assim o ambiente químico e a configuração estrutural do átomo de Fe com relação aos seus primeiros vizinhos. Em outros casos (de ligas originalmente produzidas sem Fe), esta técnica mostrou-se uma excelente ferramenta na determinação de contaminantes provenientes do meio de moagem (como o Fe e seus compostos), bem como permitiu determinar o ambiente químico e forma estrutural destes nas ligas produzidas.

III.6 Espectroscopia de absorção de raios-X

A espectroscopia de absorção de raios-x (XAS) é uma sonda local e seletiva que permite observar as mudanças estruturais e eletrônicas ao redor de um dado átomo. Ela permite observar as mudanças na distribuição de posições atômicas dos átomos vizinhos (distância interatômica e número de coordenação), ou ainda mudanças no estado de oxidação ou de spin do referido átomo central (absorvedor). Pode-se então extrair informações relativas à ordem local em compostos cristalinos ou desordenados (amorfo, líquidos).

Quando a energia dos raios-X possui energia próxima das bordas de absorção (K , L_i , L_{ii} ou L_{iii}) dos elementos contidos na matéria, o efeito dominante da interação radiação-matéria é a absorção fotoelétrica (em detrimento dos efeitos Thompson, Compton, geração de pares elétron-pósitron, absorção fotonuclear, etc.). Em um gás a seção de choque (eficácia de absorção) de raios-x após a borda de absorção é fracamente estruturada, mas em sólidos são observadas fortes oscilações, chamadas de oscilações de Krönig. Desde os anos 30 estas oscilações foram relacionadas com a estrutura local em torno do átomo absorvedor, mas até os anos 70 a exploração das informações contidas nas oscilações de Krönig não foi possível. Três fatores contribuíram para este desenvolvimento:

- 1) A formulação de uma teoria que quantifica corretamente o efeito feita por Sayers, Stein e Lyttle [92];
- 2) O avanço das fontes de luz síncrotron e,
- 3) O desenvolvimento da informática (transformadas de Fourier rápidas, informatização das etapas de aquisição de dados, etc.).

A espectroscopia de absorção de raios-x estuda as modulações da seção de eficácia de absorção de raios-x nos entornos da borda de absorção e o princípio físico envolvido no arranjo experimental é bastante simples, como mostra a Figura 10.

O espectro resultante é dividido em três regiões (borda, XANES e EXAFS), de modo que é possível interpretar os processos dominantes que modulam o estado final do fotoelétron e o tipo de informação que pode ser extraída. Apesar desta divisão ser arbitrária, ela é muito prática.

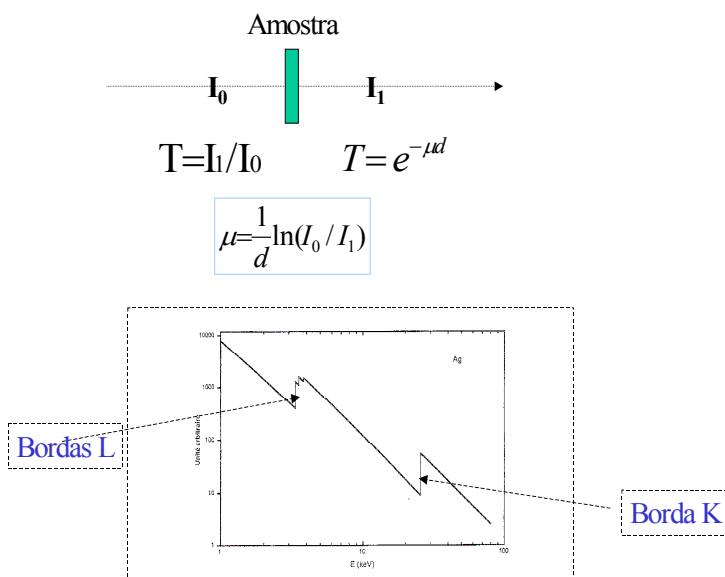


Figura 10 : Princípios físicos e resultados da espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).

A borda é a região (tipicamente de -10 a 20 eV) onde o estado final do fotoelétron possui uma energia semelhante do nível de Fermi, com uma probabilidade de transição proporcional a densidade eletrônica dos níveis não ocupados (projetados segundo as regras de seleção dentro da aproximação dipolar). Os efeitos de N corpos ou de transições quadrupolares enriquecem esta descrição.

O XANES corresponde a um domínio dos primeiros 25-100 eV após a borda de absorção onde o estado final do fotoelétron é fortemente modulado pelos efeitos de múltiplo espalhamento causados pelos átomos em torno do absorvedor, uma vez que o fotoelétron possui uma energia cinética modesta e um grande livre caminho médio. Assim os semicondutores com ambientes tetraédricos e octaédricos podem ser facilmente diferenciados através das assinaturas XANES. Infelizmente, devido à riqueza de informações contidas na região XANES, a interpretação quantitativa das informações contidas nesta torna-se uma tarefa extremamente difícil. Dentro dos diversos formalismos de interpretação do XANES destacam-se aqueles baseados em estruturas de bandas e a partir de espalhamento múltiplo dos fotoelétrons. Apesar da equivalência de ambos formalismos, este último parece mais bem adaptado para fazer comparações com as experiências, pois permite separar as contribuições de diferentes caminhos de

espalhamento e, portanto, diferenciar as informações relativas à estrutura local. Isto faz do XANES uma ferramenta de análise estrutural de primeira ordem.

O EXAFS compreende a região de energias superiores a 50 eV, com relação à borda de absorção. O espalhamento simples do fotoelétron pelos átomos vizinhos é o fenômeno que domina a modulação de seu estado final na região do EXAFS. As interferências entre as ondas que saem do átomo absorvedor com aquelas que são retroespalhadas pelos átomos vizinhos geram as chamadas oscilações de Krönig (veja Figura 11). Do EXAFS é possível obter informações quantitativas como o número de coordenação de uma camada de vizinhos e as distâncias interatômicas.

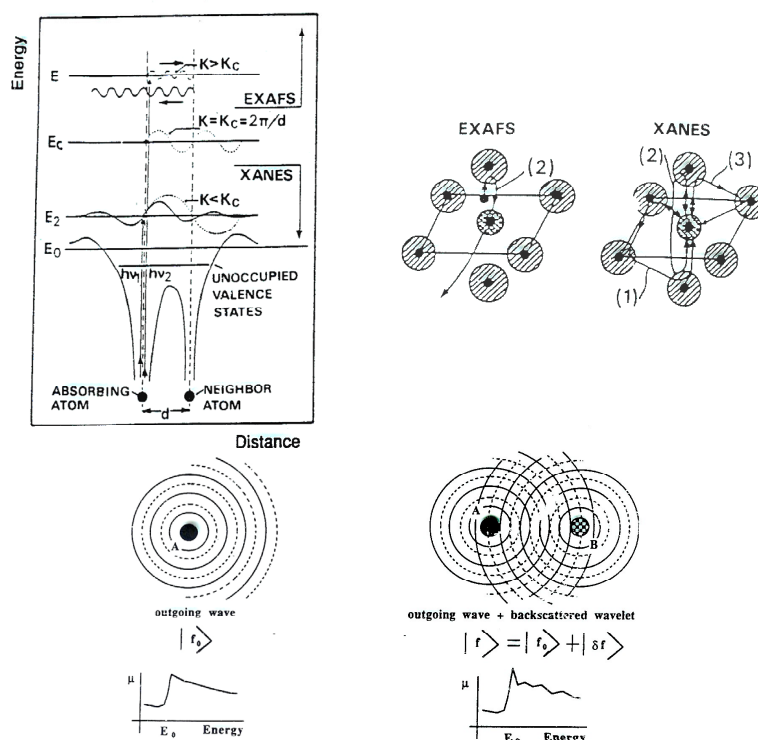


Figura 11 : Representação gráfica dos fenômenos decorrentes da absorção de raios-X pela matéria.

As informações estruturais contidas na região EXAFS do espectro de absorção de raios-X dos sólidos são relativamente fáceis de se obter, ao contrário das informações contidas nas regiões da borda de absorção e XANES, as quais são abordadas superficialmente nos estudos dessa tese.

A fórmula EXAFS e o tratamento de dados

Para obter o sinal EXAFS, $\chi(k)$, a partir do espectro de absorção experimental, μ_{exp} , é necessário subtrair a absorção atômica μ_0 (a qual é obtida modelizando um gás de mesma densidade do composto estudado) e fazer a normalização com relação à absorção atômica:

$$\chi(k) = \frac{\mu_{\text{exp}}(k)}{\mu_o(k)} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde k é o vetor de onda do fotoelétron

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\hbar\nu - E_o)} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde E_o é a energia de extração de um elétron profundo (energia da borda de absorção) e $\hbar\nu$ a energia do fóton absorvido.

Na aproximação de ondas planas e fazendo o cálculo do hamiltoniano do sistema perturbado pela onda eletromagnética no termo dipolar elétrico, $\chi(k)$ pode ser descrito matematicamente (para as bordas K, L_i, L_{ii} e L_{iii}) pela relação

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} A_i \sin(2kR_i + \phi_i(k)) \exp(-2k\Delta\sigma^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right) \quad (\text{Eq. 15})$$

O índice i designa os i -ésimos vizinhos do átomo absorvedor, N_i corresponde ao número de vizinhos, R_i a distância destes em relação ao absorvedor. $A_i(k)$ e $\phi_i(k)$ são, respectivamente, a amplitude e a defasagem total da onda retroespalhada associada ao fotoelétron emitido.

A primeira exponencial, chamada fator pseudo-Debye-Waller, corresponde ao amortecimento das oscilações EXAFS devido às desordens estruturais (contribuição de um termo estático) assim como a desordem causada pelo efeito de agitação térmica (contribuição de um termo dinâmico) onde $\Delta\sigma^2 = \Delta\sigma_{\text{sta}}^2 + \Delta\sigma_{\text{din}}^2$. A segunda exponencial descreve o amortecimento das oscilações devido ao tempo de vida do fotoelétron e do buraco criados durante a excitação do elétron profundo considerado.

Podemos classificar os termos que aparecem na expressão EXAFS em dois grupos:

Termos eletrônicos: $A_i(k)$, $\phi_i(k)$ e $\lambda(k)$

Termos estruturais: N_i , R_i , e $\Delta\sigma^2$

O desenvolvimento habitual dos resultados EXAFS para se obter informações estruturais de uma dada amostra se faz a partir do conhecimento dos parâmetros eletrônicos desta. A determinação dos termos eletrônicos, pouco sensíveis ao ambiente químico, é feita a partir de uma amostra de referência (com os mesmos elementos da amostra), a qual possui sua estrutura cristalográfica totalmente conhecida. No caso de

estudos EXAFS em função da pressão ou da temperatura, utiliza-se o espectro obtido a condições ambiente como referência, logo, informações estruturais prévias da amostra analisada, tais como difratograma de raios-X, devem ser conhecidas. Além disso, estes estudos consideram que os termos eletrônicos são invariáveis as mudanças estruturais da amostra. Esta hipótese, chamada de transferabilidade das funções eletrônicas, deve ser considerada com cautela, em particular, nas situações onde há mudanças estruturais drásticas decorrentes de transições de fase.

III.6.1 XAS em modo dispersivo para estudos sob altas pressões

A técnica de absorção de raios-X é utilizada há muitos anos em todos os laboratórios de luz síncrotron seguindo o método dito “clássico de dois cristais” (ver Figura 12). Nesse método dois cristais permitem a varredura em comprimentos de onda do feixe policromático emitido pela fonte de raios-X, com isso obtém-se a evolução da intensidade de radiação transmitida pela amostra com relação à radiação incidente em função do comprimento de onda. O sinal é determinado pela relação de intensidades do feixe incidente e transmitido, pela espessura da amostra e por um parâmetro ligado a conversão fóton-corrente do detector. Um espectro de absorção em torno da borda será obtido explorando passo a passo cada energia (comprimento de onda) através de movimentos de rotação do monocromador que contém os dois cristais. Uma vez que a utilização de células de diamante (geradores de altas-pressões 1 - 100 GPa) resulta no aparecimento de certos picos de difração provenientes do diamante, a otimização da posição da célula em relação ao eixo de incidência do feixe de raios-X é necessária a fim de possibilitar a observação das oscilações EXAFS sem interferência. O tempo de aquisição de um espectro EXAFS clássico é da ordem de 5 minutos, duração que se multiplicara pelo número de posições testadas, sendo assim ocorrem perdas consideráveis de energia e tempo. Além disso, a instabilidade mecânica provocada pelas rotações do monocromador é um agravante na questão da focalização do feixe de raios-x na pequena janela da célula diamante.

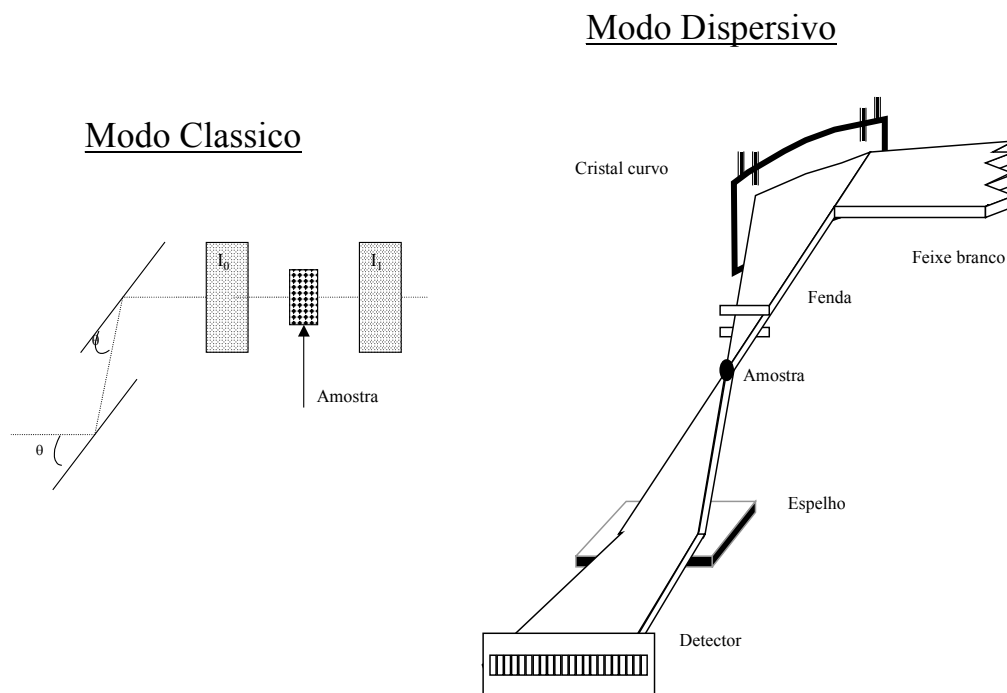


Figura 12 : Arranjos experimentais XAS em modo clássico e dispersivo.

Para amenizar os problemas em medidas XAS sob altas-pressões um outro método experimental, EXAFS dispersivo, é utilizado. Ele consiste em trabalhar com o feixe policromático distribuído em energias em torno da borda de absorção do elemento de interesse (usando o cristal curvo - policromador) e focalizado na pequena janela da célula diamante por um espelho curvado (veja Figura 12). A correção de ângulo-energia produzida é então transformada em posição-energia após passar pela amostra através do uso de um detector sensível a posição. Esta montagem possui uma tripla vantagem em relação ao EXAFS clássico: rapidez na aquisição do espectro (da ordem de 10 ms), estabilidade mecânica (estabilidade óptica e então das escalas de energia) e de redução da área de focalização possibilitando o estudo de amostras extremamente pequenas (fundamental para o estudo de altíssimas pressões > 60 GPa). Além disso, o ganho de intensidade/fluxo de luz é da ordem de 50x.

Por outro lado, o método dispersivo não permite o estudo de elementos altamente diluídos nas amostras, o que pode ser feito na montagem do EXAFS clássico pela emissão fluorescente (emissão fotoelétrica). Além disso, a troca de banda de energia no método dispersivo é muito mais complicada que no método clássico e, conseqüentemente demanda muito mais tempo.

Os estudos realizados nessa tese usando XAS resultaram na determinação detalhada das estruturas *nanocristalinas* produzidas e na descrição da estrutura de curto alcance das ligas amorfas produzidas por SM. Para uma das ligas amorfas produzidas/estudadas ($\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$) foram observadas fortes evidências da existência de pares homopolares Se-Se na primeira esfera de coordenação, fato não observado em ligas vítreas de mesma composição química produzidas por outras técnicas.

III.7 Medidas sob altas pressões usando celas diamante

A motivação do estudo de altas pressões nessa tese decorre do fato, incontestável, da ação da pressão no processo de SM. Durante a moagem da amostra acredita-se que a pressão pode chegar a valores tão altos quanto alguns GPa's. Para se ter uma idéia, esses valores são maiores que aqueles encontrados nas profundezas dos oceanos e aqueles atingidos por prensas isostáticas usadas no molde/corte de peças metálicas.

A literatura a respeito do processo de SM relata que durante a moagem de algumas amostras (sistemas contendo Sb) foram formadas fases cristalinas de alta pressão (Sb_2O_3), ou seja, fases que já haviam sido produzidas por outras técnicas usando pressões de até 6 GPa [2]. Porém, a dificuldade de aferir valores da pressão durante o processo de SM (*in situ*) e a atuação de outros fatores (como a temperatura, por exemplo) dificultam as interpretações a respeito da influência desse parâmetro no processo. Portanto, as medidas das propriedades estruturais e ópticas das amostras preparadas por SM quando submetidas a altas pressões podem ajudar a esclarecer algumas das dúvidas que pairam sobre o assunto. No Capítulo IV dessa tese são mostrados ensaios interessantes com as amostras produzidas por SM sob altas pressões. Esses ensaios foram realizados com a expectativa de reproduzir transições de fases induzidas pelo aumento no tempo de moagem. Ensaio sob altas pressões (até 20 GPa) e temperatura ambiente realizados nessa tese também possibilitaram verificar a influência do tamanho de cristalito e da componente interfacial na pressão de transição de fase estrutural de uma das amostras estudadas ($\text{Zn}_{50}\text{Se}_{50}$). Vale lembrar que a pressão também já vem sendo estudada há muito tempo em áreas correlatas à pneumática, uso doméstico (cozinha - panelas), geologia, astrofísica, etc. Por isso, dispositivos para simular efeitos de altas pressões (tais como prensas, alavancas e celas diamante) têm sido desenvolvidos desde muito tempo atrás. A seguir são apresentadas algumas das características básicas de uma célula diamante (DAC), pois os estudos envolvendo altas

pressões que fazem parte dessa tese foram realizados usando este tipo de atuador/gerador de pressão.

Princípios físicos elementares:

Para atingir altas pressões (1 – 100 GPa) é necessário se valer do fato que quanto menor a área de atuação, menor será a força empreendida, ou seja,

$$P = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq. 16})$$

Os materiais usados como ponta de atuação de pressão devem ser duros e com propriedades ópticas adaptadas aos experimentos desejados (transparentes a determinados comprimentos de onda, por exemplo). Os mais usados são os diamantes, safiras, zirconia e carbetos (tungstênio WC, boro BC, mossanitas SiC, etc.). Entre os diamantes existem diversas classes, divididas devido à coloração/qualidade: brancos, amarelos e azuis (melhores e mais caros/raros). A lapidação da ponta de atuação, geometria de construção da célula, tipos de atuadores e meios transmissores de pressão usados também influenciam nos resultados e limitações dos experimentos em altas

pressões. Esses tópicos serão apresentados na parte técnica a seguir, mas antes, a Figura 13 mostra um desenho ilustrando como é feita a montagem dos diamantes numa cela diamante.

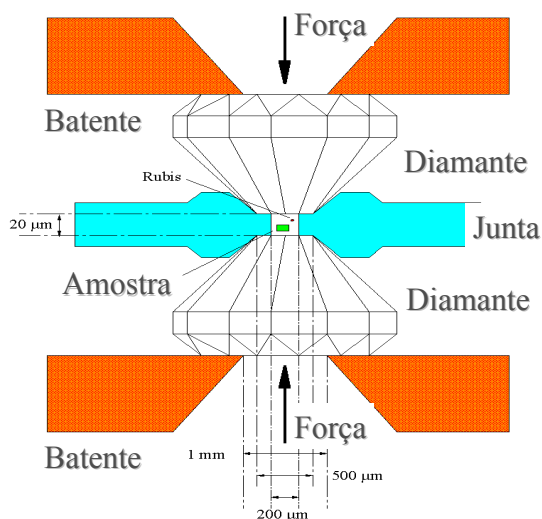


Figura 13: Desenho ilustrativo da montagem dos diamantes, junta, amostra e rubi numa cela convencional.

Parte técnica:

A Figura 14 mostra os principais tipos de células/atuadores de força usados para gerar altas pressões: Alavanca (a), três parafusos (b) e membrana (c). Os dois primeiros tipos têm a célula e o atuador de pressão acoplados. Já na célula a membrana é preciso usar um atuador de pressão externo, em geral um sistema medidor/regulador de pressão (ver a seguir ainda nesta seção).

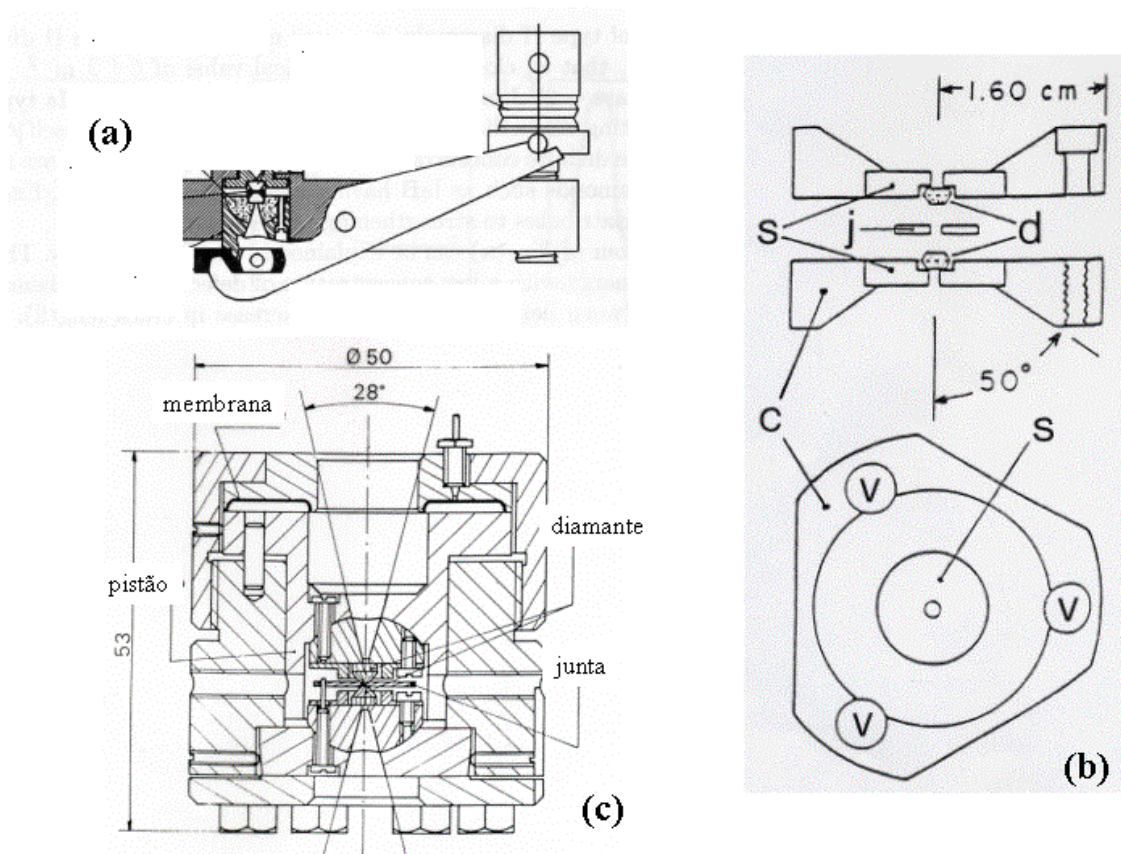


Figura 14: Tipos de células/atuadores de pressão: Alavanca (a), três parafusos (b) e membrana (c).

A Figura 15 mostra o controlador/medidor de pressão acoplado a uma garrafa de gás nobre (He) comprimido.

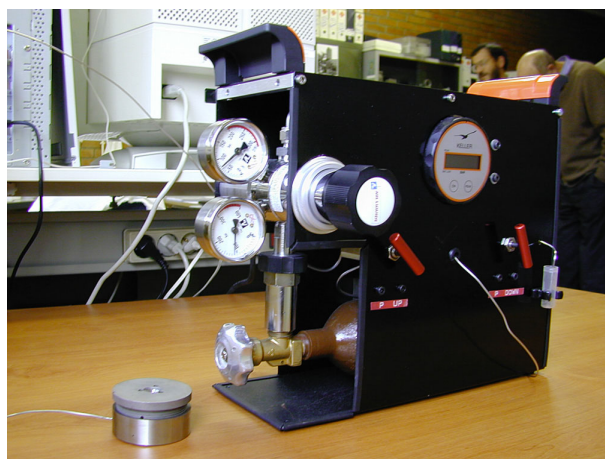


Figura 15: Controlador/medidor de pressão acoplado a uma garrafa de gás nobre (He) comprimido. A esquerda é possível observar uma cela diamante acoplada ao sistema controlador/medidor pelo tubo capilar.

Para posicionar a amostra entre as pontas de atuação de pressão foram desenvolvidos suportes porta-amostra. Estes nada mais são que lâmina de metal (ou outro material), denominada junta. Os materiais mais usados como junta é inox, INCONEL (liga de Fe, Ni, Cr, etc.), e berílio (não magnéticas). Para realizar as medidas sob altas pressões estas juntas passam por processos de molde e furação antes do carregamento da amostra (Ver Figura 16).

Para garantir que a pressão aplicada seja hidrostática é necessário usar meios de transmissão de pressão para preencher o espaço não preenchido pela amostra no volume do porta-amostra. Os meios de transmissão podem ser líquidos: óleo silicone, mistura metanol-etanol-água (16:3:1), etc., ou gasosos: Ar, Ne, Xe, He, H, etc. Os líquidos possuem restrições para pressões superiores a 14 GPa, pois passam por transições de fase. Já os meios gasosos são mais versáteis e permitem chegar até uma centena de GPa em condições hidrostáticas [93].

Para aferir corretamente as pressões sob as quais a amostra está submetida é preciso usar um sistema de medida de pressão *in situ*. Existem várias maneiras de medir a pressão usando os seguintes princípios físicos: fluorescência do rubi ou samário; espectroscopia Raman do próprio diamante, espectroscopia de absorção no infravermelho do quartzo; ou ainda, através dos difratogramas do Au, NaCl ou Pt. Nessa tese foi usado o método de fluorescência do rubi, o qual deve ser posicionado o mais próximo possível da amostra (ver Figura 16).

Procedimento para carregamento de amostras numa célula DAC:

O carregamento de amostras numa célula diamante será descrito em 5 passos e a Figura 16 mostra de forma ilustrativa os parâmetros a serem seguidos e os efeitos visuais decorrentes da correta aplicação dos procedimentos.

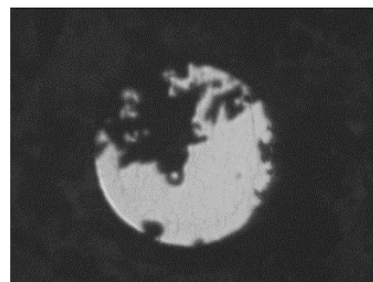
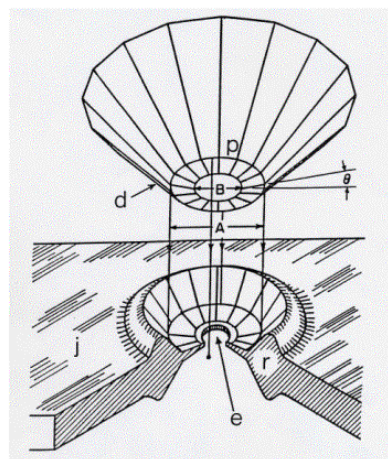
Figura 16: Figura ilustrando a junta porta-amostra (modelada e furada), os diamantes e o resultado final visto através do furo do porta-amostra contendo a amostra, ponta de prova e meio transmissor.

1) Modelagem da forma do diamante na junta escolhida;

2) Furação da (s) câmara(s) porta-amostra(s) – normalmente com diâmetros entre 50 μm e 200 μm ;

3) Posicionamento da amostra e ponta de prova de pressão *in situ*;

(i) medidas XAS; a amostra deve preencher todo o porta amostra com espessura uniforme (dependendo das dimensões



físicas do feixe raios-X) e rubi deve ser colocado, se possível, fora do eixo de incidência do feixe raios-X

(ii) medidas RS: a amostra não precisa ter espessura uniforme, nem preencher todo o volume do porta amostra, porém o rubi deve ser colocado o mais próximo possível da amostra.

4) Preenchimento do volume livre do porta-amostra (descontando o volume da amostra) com meio transmissor e,

5) Verificação do fechamento da câmara porta amostra (redução do diâmetro do furo na junta).

Análises de resultados XAS sob altas pressões [94]

Se não há transições de fase no intervalo de pressões testado observa-se a diminuição das distâncias interatômicas com pressão, que está diretamente relacionada com a compressibilidade da amostra e permitem determinar (de forma grosseira) o módulo de Bulk e sua derivada em função da pressão. Nesse caso, o fator pseudo-Debye-Waller (p-DW) diminuirá exponencialmente, indicando um ordenamento da estrutura da amostra em compressão.

Entretanto, numa cena de uma transição de fases com mudança de coordenação 4 para coordenação 6, reversível e sem histerese, a análise do comportamento do fator p-DW ($\Delta\sigma^2$) é muito rica e pode ser descrita como o seguinte:

Aumento da pressão

1) Compressão isotrópica da fase I: o fator p-DW diminui pela diminuição da desordem dinâmica

2) Começo da transição fase I para II: o p-DW aumenta devido o aumento da desordem estática. Muitos átomos mudam de posição e a estrutura local corresponde a uma mistura de configurações.

3) Estabilização da fase II: o fator p-DW diminui por causa da diminuição da desordem estática. Os átomos se ordenam nas posições atômicas da nova fase. Os valores do fator p-DW da fase II são maiores pois as distâncias interatômicas são maiores.

4) Evolução da fase II: A desordem estática desaparece e o fator p-DW diminui pela diminuição da desordem dinâmica.

Decréscimo da pressão

O caminho inverso é rigorosamente observado quando não há histerese.

No momento da transição de fases a mobilidade dos átomos pode apresentar uma componente anarmônica no fator $\Delta\sigma_{\text{din}}^2$. Para avaliá-la são necessários espectros de altíssima qualidade em função da pressão e da temperatura, além de, é claro, um modelo que tenha em conta as contribuições anarmônicas. Um bom candidato para um estudo dessa natureza é o CdSe que apresenta baixa pressão de transição (2.5 GPa), onde as condições de isocompressão são obtidas sem maiores dificuldades.

Em alguns casos especiais, como no caso de materiais semicondutores (onde a ligação é fortemente direcional) é possível exprimir os deslocamentos atômicos em termos de modos normais de vibração considerando variações do fator p-DW devido à compressão isotrópica do material.

Somente os modos que apresentam uma contribuição importante no movimento radial contribuirão importantemente com o fator p-DW. Para calcular o fator p-DW, deve-se dispor das curvas de dispersão experimentais ou teóricas. Dentro da aproximação de Einstein, pode-se obter resultados analíticos correspondentes a uma aproximação de ordem zero. No caso de semicondutores, onde a ligação é fortemente direcional, a aproximação considera somente os modos ópticos longitudinais (LO). Assim, considerando somente a variação do modo LO com pressão obtém-se a expressão

$$\partial \frac{\Delta\sigma^2}{\sigma^2} = 6\gamma_{LO} \frac{\Delta R}{R}, \quad (\text{Eq. 17})$$

a qual relaciona as variações do fator p-DW com as variações de distância ΔR por intermédio do parâmetro de Grüneisen γ do modo LO.

III.8 Equipamentos usados e Colaborações

As medidas experimentais de difração de raios-X (XRD), calorimetria (DSC), ajustes pelos métodos Rietveld e Monte Carlo reverso (RMC) e tratamento de dados EXAFS apresentados nessa tese foram feitos no próprio Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As medidas XRD foram feitas no intervalo de 10° a 100° com taxas de 0.05°/s em temperatura ambiente usando a radiação K_{α} de um tubo de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) instalado no difratometro Rigaku modelo Miniflex, o qual foi desenhado para estudo de

amostras na forma de pó em quantidades relativamente grandes (de 1 a 2 g). Este modelo de difratômetro também não possui monocromador, portanto efeitos de fluorescência podem ocorrer durante as medidas de amostras contendo elementos com energias de transição eletrônicas próximas a emitida pela fonte.

As medidas DSC foram realizadas em um calorímetro da *TA Instruments* (modelo TA-2010) no intervalo entre 25 °C e 620 °C com taxas de aquecimento de 10 °C/min (podendo variar entre 2.5 – 40 °C/min) usando placas de alumínio em atmosfera inerte, mantida com fluxo de N₂. A temperatura da célula foi calibrada com precisão melhor que ± 0.2 °C usando um padrão de In.

As medidas usando outras técnicas experimentais apresentadas nessa tese contaram com a colaboração dos seguintes laboratórios de pesquisa e seus pesquisadores:

Laboratório de efeito Mössbauer (DF-UFSC), onde o Prof. Dr. Valderes Drago realizou as medidas de espectroscopia Mössbauer (MS) apresentadas nessa tese. O arranjo experimental usado consiste de um transdutor eletromecânico, oscilando em modo de aceleração constante, em conjunto com um analisador multicanal (512 canais). A fonte de raios gama de 30 mCi é de ⁵⁷Co em uma matriz de Rh. Além de medidas a temperatura ambiente, podem ser feitas medidas em banho de N líquido (77 K). Todos os tratamentos de dados foram feitos usando o programa NORMOS [95], gentilmente cedido pelo Prof. Valderes Drago, e contando ainda com sua preciosa ajuda na análise dos resultados.

Laboratório de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman do DF da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, São Paulo, onde foram efetuadas medidas de espalhamento Raman (RS). O Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani, coordenador do laboratório, participou ativamente das medidas/analises apresentadas nessa tese. As medidas Raman foram realizadas sempre em geometria de retro-espalhamento e a temperatura ambiente usando um triplo-monocromador Jobin-Yvon (modelo T64000) acoplado a um microscópio óptico, um detector CCD e a um sistema convencional de contagem de fótons. A potência de saída do laser de argônio usado ($\lambda = 5145$ Å) foi mantida abaixo de 1 mW a fim de evitar o aquecimento das amostras. Atualmente, além de um forno para fazer medidas em função da temperatura, um sistema para realizar medidas Raman em função da pressão está sendo implementado neste laboratório.

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo, onde foram realizadas medidas de Absorção de raios-X (XAS) e algumas medidas de difração de raios-X de (XRD). As linhas de pesquisa destinadas a estes propósitos são: D04B (XAS) e DB12A (XRD1). A concessão de tempo de uso das linhas de pesquisa se deu através de submissão de projetos de pesquisa ao comitê científico daquela instituição. Durante o período de estudos dessa tese 4 projetos foram aprovados: XAS 799/01; XAS 998/01, XAS 2019/03 e XRD1 1419/02. As medidas XAS apresentadas nessa tese foram realizadas a temperatura ambiente no modo de transmissão usando um monocromador do tipo Si (1 1 1), três câmaras de ionização preenchidas com ar e o feixe de luz com dimensões de $1 \times 3 \text{ mm}^2$. Esta configuração resulta em resoluções de aproximadamente 3.0 eV nas bordas K do Ga e do Se, 1.6 eV na borda K do Ti e 3.9 eV nas bordas K do Co, Ni e Cu. A energia e corrente média de estocagem do anel, na ocasião das medidas era de 1.37 GeV e 120 mA, respectivamente. Atualmente, o feixe é condicionado com uma corrente máxima de 250 mA. Além disso, uma nova linha de pesquisa DB06A (DXAS) para realização de medidas XAS em modo dispersivo foi inaugurada, na qual será possível, entre outras coisas, realizar medidas XAS em função da pressão. As medidas XRD foram realizadas a temperatura ambiente monocromatizando o feixe em $\lambda = 1.629323 \text{ \AA}$ com um cristal Si (1 1 1) e usando um analisador de Ge (111).

Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde a Profa. Ruth Hinrichs efetuou as medidas micrografia e microanálises química e estrutural apresentadas nessa tese. As micrografias TEM foram obtidas usando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL (modelo JEM 2010) operando com feixe de energia de 200 keV. As microanálises EDS foram feitas com um microanalisador NORAN, equipado com janelas ultrafinas. A difração de elétrons foi feita com aberturas e Difração de Área Seletiva (SAED).

Laboratoire de Physique des Milieux Condensés (LPMC), Université Pierre et Marie Curie, Paris, França, onde foi desenvolvida parte dos estudos dessa tese. A colaboração decorrente de um projeto de Doutorado Sanduíche financiado pela CAPES (processo 1261/03-7) contou com a participação direta dos Profs. Drs.: Jean-Paul Itié e Alain Polian e, principalmente, dos engenheiros Jean Claude Chervin, Bernard Canny e Pascal Munsch. O objetivo principal desta colaboração foi à realização de medidas XAS em altas pressões. Para isso foi utilizada a estação XAS dispersivo (D11) instalada no anel DCI do *Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique*

(LURE), Orsay, França. Porém, com o fechamento do LURE em dezembro de 2004 e com a resposta negativa de outra fonte síncrotron européia (ESRF) na alocação de tempo de feixe, as medidas XAS sob altas pressões se limitaram a cinco dias de experimento. Foram realizadas cinco séries de medidas em cinco amostras diferentes, além do acompanhamento de procedimentos de troca de região de energia na estação dispersiva e medidas de dicroísmo circular magnético em amostras de Fe-Ni (aos cuidados do Prof. Dr; François Baudalet). Dada a disponibilidade de espectrômetros Raman no LPMC, medidas Raman em função da pressão também foram efetuadas. Estas medidas foram realizadas sempre em geometria de retro-espalhamento e a temperatura ambiente usando um monocromador Dilor (modelo XY) acoplado a lentes de focalização, um detector CCD e a um sistema convencional de contagem de fótons. A potência de saída do laser de argônio usado ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) foi mantida abaixo de 1 mW a fim de evitar o aquecimento das amostras. Todas medidas Raman em função da pressão usaram gases nobres como meio transmissor de pressão (Ar ou Ne) e as medidas XAS usaram óleo de silicone para este propósito. O método de aferição da pressão *in situ* foi o da luminescência do rubi. Em todos os experimentos a temperatura foi mantida constante, próxima à ambiente.

Os outros colaboradores dessa tese foram: Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica (UFSC) – análises químicas usando um espectrômetro EDAX acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Philips XL30, Laboratório ValoRes do Departamento de Engenharia Civil (UFSC) – análises químicas usando o equipamento EDX-700 Shimadzu, Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Química (UFSC) – técnicas de espectroscopia absorção atômica (AAS) e espectroscopia de massas (ICP-MS), Laboratório Magnetismo do Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – medidas de magnetização.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

Durante os quatro anos de estudos dessa tese de Doutorado foram produzidas doze ligas binárias pelo método de SM. Oito delas apresentaram-se na forma de ligas *nanocristalinas*, enquanto que as outras quatro apresentaram-se na forma amorfa. Grande parte das ligas *nanocristalinas* apresentou a coexistência de pelo menos duas fases: uma cristalina e outra amorfa, inclusive em alguns dos casos uma das fases observadas (a cristalina) foi identificada como sendo uma parte de um dos reagentes em sua forma original, ou seja, material não reagido.

Os estudos sobre as propriedades estruturais, térmicas e ópticas das ligas $MT_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.75$ e 0.5^* ; $MT = Fe, Co, Ni$ e Zn^*) foram realizados usando as técnicas de difração e absorção de raios-X (XRD e XAS, respectivamente), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia Raman (RS), espectroscopia Mössbauer (MS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e técnicas de análise química (EDX, ICP-MS, AAS, SAED, etc.). Assim, na primeira parte desse capítulo são apresentados os resultados da caracterização destas ligas, ilustrando as possibilidades de obter ligas *nanocristalinas* através do método de SM e controlar suas composições e propriedades físicas regulando o tempo de moagem.

A Tabela 1 mostra os elementos químicos estudados nessa tese e algumas informações relevantes de suas propriedades (família química, número atômico e temperatura de fusão).

El. ^Z T _f (°C)														III A IV A V A VI A				
		IV B		V B		VIII B			I B	II B								
		Ti ²² 1608				Fe ²⁶ 1536	Co ²⁷ 1496	Ni ²⁸ 1453	Cu ²⁹ 1083	Zn ³⁰ 419.5	Ga ³¹ 29.8	Ge ³² 937.4		Se ³⁴ 217				
				Nb ⁴¹ 2415						Cd					Sb	Te		

Tabela 1 : Elementos químicos utilizados nos estudos desta tese. Em detalhe o número atômico (Z) e temperatura de fusão dos mesmos na sua rede cristalina mais estável (T_f).

Outros estudos sobre a produção e caracterização de ligas amorfas de $MT_{60}Ti_{40}$ e $Co_{25}Nb_{75}$, $Ge_{30}Se_{70}$, $Ge_{20}Se_{80}$ e $Ga_{50}Se_{50}$ foram realizados durante a vigência dessa tese usando as técnicas de XRD, XAS, DSC, RS e análises químicas. Especial atenção foi

dispensada à técnica XAS, responsável pela caracterização da estrutura atômica local (interações de médio- e curto-alcance). Portanto, novamente aqui as colaborações científicas e a submissão de projetos para o uso da fonte de luz síncrotron (LNLS) para as medidas XAS foram fundamentais. A segunda parte deste capítulo apresenta os resultados da caracterização de algumas dessas ligas, ilustrando as possibilidades de obter ligas amorfas por SM em curtos períodos de tempo e poder aferir a ordem na estrutural local destas.

IV.1 Ligas *nanocristalinas*

IV.1.1 Sistema Fe-Se

De acordo com o diagrama de fases do sistema Fe-Se [97] (Figura 17) existem duas fases homogêneas e estáveis possíveis, α -FeSe e FeSe₂, e uma variedade de estruturas (as chamadas estruturas γ), as quais são isotípicas com a estrutura NiAs - B8 e que são usualmente obtidas a partir das fases precedentes através de aquecimentos a altas temperaturas. Em temperatura ambiente, as fases estáveis são a α -FeSe, cuja estrutura é tetragonal (isotípica com a estrutura PbO, B10), com parâmetros de rede $a = 3.77 \text{ \AA}$ e $c = 5.53 \text{ \AA}$ e a fase FeSe₂, cuja estrutura é ortorrômbica (isotípica com a estrutura marcassita FeS₂), com parâmetros de rede $a = 4.801 \text{ \AA}$, $b = 5.726 \text{ \AA}$ e $c = 3.582 \text{ \AA}$. Estudos das propriedades magnéticas de estruturas marcassita FeS₂ tem mostrado que estas são fracamente paramagnéticas [98]. A fase α -FeSe transforma-se na fase β -FeSe, cuja estrutura é hexagonal (isotípica com a estrutura NiAs, B8), a temperatura de aproximadamente 335 °C. A fase β -FeSe, a qual é estável a altas temperaturas, pode ser retida a temperatura ambiente através do resfriamento rápido. Porém, se existir excesso de Se na matriz α -FeSe, o processo de resfriamento rápido não é necessário. Também existem relatos de que a fase β -FeSe deforma-se em uma estrutura monoclinica para concentrações de Se entre 53.7 e 57.5 at %.

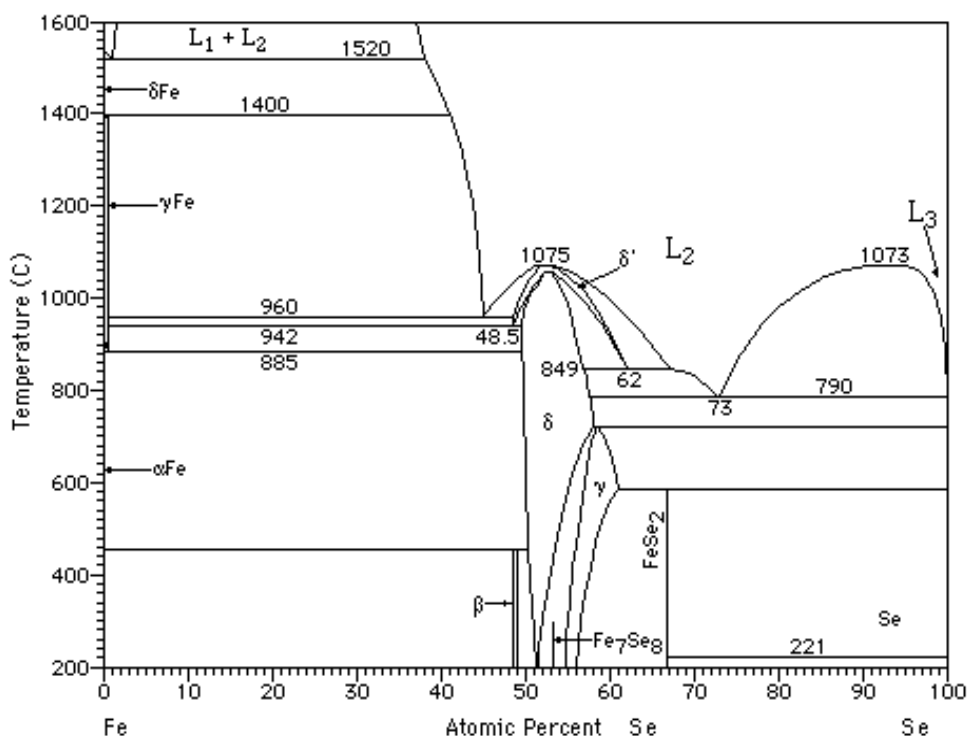


Figura 17 : Diagrama de fases possíveis ao sistema Fe-Se por técnicas baseadas em fusão.

O diagrama de fases mostra também que dentro do campo de existência da fase β -FeSe existe uma fase γ -Fe₇Se₈, a qual é uma superestrutura com parâmetros de rede $a' = 2a$ e $c' = 3c$, onde $a = 3.61 \text{ \AA}$ e $c = 5.87 \text{ \AA}$ são os parâmetros de rede da fase β -FeSe. A fase γ -Fe₇Se₈, estável a altas temperaturas, pode ser retida a temperatura ambiente por resfriamento rápido. Apesar das fases β -FeSe e γ -Fe₇Se₈ terem a mesma estrutura (hexagonal), suas propriedades cristalográficas (parâmetro de rede, número de átomos, grupo espacial, etc.) são diferentes. Além disso, de acordo com a literatura [96-99], a fase β -FeSe apresenta comportamento paramagnético, enquanto que a fase γ -Fe₇Se₈ possui caráter ferrimagnético, com temperatura de Curie $T_c = 187 \text{ °C}$. Dependendo da temperatura final, a fase γ -Fe₇Se₈ pode se transformar em uma das três modificações: triclinica (estável a baixas temperaturas, $T < 240 \text{ °C}$), hexagonal (estável a temperaturas intermediárias, $240 \text{ °C} < T < 388 \text{ °C}$) e hexagonal (estável a altas temperaturas, $T > 388 \text{ °C}$).

A Tabela 2 mostra os dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Fe-Se e algumas de suas propriedades físicas relevantes para os estudos aqui apresentados.

<i>Fase</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede (Å)</i>	<i>Sítios ocupados / multiplicidade</i>	<i>Cód./Ref</i> .	<i>T_f</i> (°C)
FeSe₂	Pmnn	a=3.575 b=4.791 c=5.715	Fe (0, 0, 0)/2a Se (0, 0.21, 0.37)/4g	25680/ICSD TAPP	585 máxima
FeSe	P6 ₃ /mmc	a=3.610 c=5.870	Fe (0, 0, 0)/2a Se (1/3, 2/3, 1/4)/2d	29308/ICSD TAPP	1065 transf.
	P4/mmc	a=3.765 (3.775) c=5.518 (5.870)	Fe (0, 0, 0)/2a Se (0, 1/2, 0.26)/2c	26889/ICSD , (TAPP)	457 peritético
Fe₇Se₈	P3 ₁ 21	a=7.261 c=17.675	Fe1 (0.0175; 0, 1/3)/3b Fe2 (0.0322; 0, 5/6)/3b Fe3 (0.4567; 0, 5/6)/3b Fe4 (0.0137; 0.5361; 0.8282)/6c Fe5 (0.0047; 0.5172; 0.3363)/6c Se1 (0.1587; 0.3318; 0.7519)/6c Se2 (0.1675; 0.8371; 0.7391)/6c Se3 (0.6666; 0.3371; 0.7534)/6c Se4 (0.6641; 0.8384; 0.7562)/6c	8048/ICSD [100], TAPP [101]	180 transf., 300 transf.

Tabela 2 : Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Fe-Se e suas respectivas temperaturas de fusão/transformação (T_f).

a) Fe₂₅Se₇₅

Medidas de difração de raios-X

Primeiramente foram realizadas medidas de difração de raios-X (XRD) a fim de verificar a nucleação de fases amorfas ou cristalinas. As análises de XRD mostraram que a reação entre os elementos Fe e Se puros ocorreu após 10 h de moagem. Com 20 h de moagem foi possível identificar o padrão de XRD como sendo da fase FeSe₂ ortorrômbica (cartão ICSD [100] 25680), o qual permanece no espectro da amostra moída 52 h (Figura 18). A partir de 52 h foi observado o surgimento de uma nova fase, identificada como β-FeSe (ICSD 29-308) e/ou Fe₇Se₈ (ICSD 8048), ambas hexagonais. As fases hexagonais propostas possuem padrões de XRD praticamente idênticos, portanto, não se pode descartar a existência de nenhuma destas fases. Porém, uma das fases é paramagnética (β-FeSe), enquanto que a outra é ferrimagnética (Fe₇Se₈) [96, 97]. As diferenças no ambiente químico ao redor átomo de Fe na fase β-FeSe e o ambiente do átomo de Fe na fase Fe₇Se₈ implicam em diferenças nos valores de magnetização de saturação e nos espectros Mössbauer (subseções a seguir).

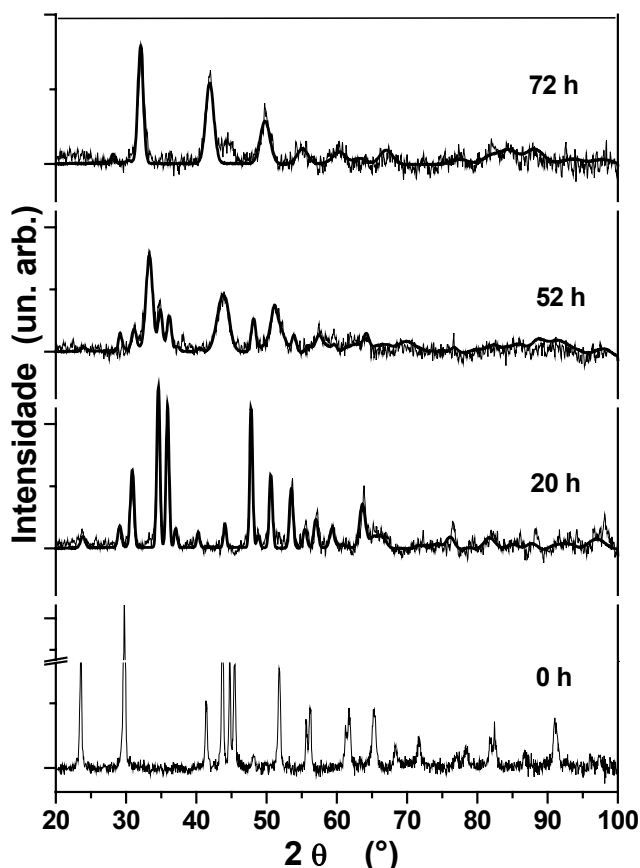


Figura 18: Padrões de XRD da liga $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. Linha sobreposta representa o padrão XRD ajustado pelo método Rietveld.

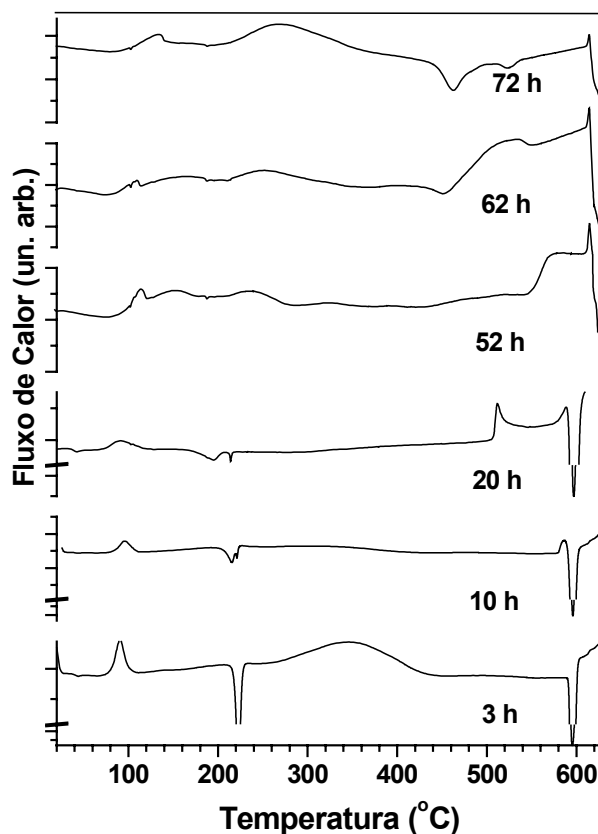
Utilizando o método de Rietveld foi possível ajustar os padrões de XRD da amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ após diferentes tempos de moagem (linhas sólidas na Figura 18). Os resultados do ajuste mostram que as razões b/a e c/a da liga FeSe_2 aumentam desde 10 h até 40 h de moagem e que os tamanhos médios de cristalito diminuem de 21 nm para 16

nm no mesmo intervalo de tempo de moagem. Já para as fases hexagonais foram observados aumentos nas razões c/a com o aumento do tempo de moagem de 52 h (1.596) até 72 h (1.604), indicando a estabilização dessas fases, enquanto que o tamanho médio de cristalitos permaneceu em 7 nm. O padrão XRD da amostra moída 52 h foi ajustado considerando 25 % de FeSe_2 e 75% de fases hexagonais, indicando que a fase FeSe_2 se encontra em franco processo de decomposição. Note que o padrão XRD para a amostra moída 72 h apresentou um pico em $2\theta \sim 44^\circ$ que não foi ajustado pelo método Rietveld. Esta observação será explicada com os resultados Mössbauer a seguir.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

Para verificar os processos de decomposição de fases e a existência de fases amorfas nas amostras moídas entre 3 h e 72 h, medidas de calorimetria (DSC) foram realizadas. As medidas de DSC mostradas na Figura 19 apresentam a evolução do comportamento térmico da amostra com o tempo de moagem, a qual se apresenta em boa concordância com a evolução estrutural detectada através das medidas de difração (XRD).

Figura 19: Curvas DSC da liga $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moída por diferentes períodos de tempo.



As curvas DSC obtidas para tempos de moagem entre 3 h e 20 h apresentam várias semelhanças. Uma delas envolve os picos da transformação amorfo-cristalino (97°C) e fusão do Se (220°C) [102], indicando que a fase amorfa do Se (*a*-Se) foi formada logo com 3 h de moagem e coexiste com a fase FeSe_2 até 20 h de moagem. Outra semelhança é o pico endotérmico em 595°C, o qual está

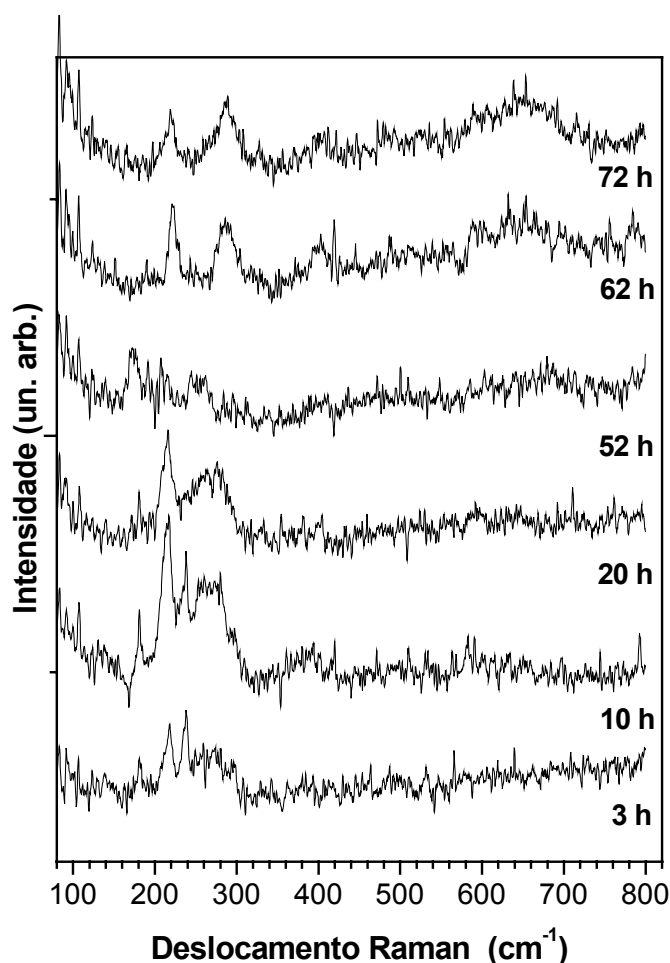
relacionado com a decomposição peritética da fase FeSe_2 [97, 101]. Logo, pode-se concluir que a fase FeSe_2 é nucleada desde de 3 h de moagem, fato que não pôde ser visto no padrão de XRD.

As curvas de DSC entre 52 h e 72 h de moagem também mostram alguma semelhança entre si. Entre as semelhanças destacam-se os picos exotérmicos em aproximadamente 120°C e o pico endotérmico incompleto em 610°C. Existem várias explicações especulativas para a origem desses dois picos. O primeiro pico, por exemplo, pode ser atribuído a cristalização de uma possível fase Fe-Se amorfa não identificada e o segundo poderia ser atribuído à fusão dessa mesma fase amorfa. Porém, devido à falta de informações sobre a suposta fase amorfa esses picos ainda permanecem indefinidos. As curvas de DSC das amostras moídas por 62 h e 72 h apresentam semelhanças na região de altas temperaturas, especialmente dois picos endotérmicos em 460°C e 510 °C, os quais podem ser atribuídos a decomposição/transformação da(s) fase(s) $\beta\text{-FeSe}$ e/ou Fe_7Se_8 [96, 97, 101].

Medidas de espectroscopia Raman

O estudo das propriedades ópticas das amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ foi muito importante na identificação de modos vibracionais das ligações Fe-Se nas ligas *nanocristalinas* produzidas, bem como na identificação do caráter molecular da estrutura da fase amorfa detectada (α -Se).

As medidas Raman das amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas (Figura 20) serviram para auxiliar no acompanhamento da evolução estrutural das amostras com o tempo de moagem. Algumas das linhas Raman foram associadas as ligas Fe-Se nucleadas, de acordo com os resultados de XRD, e outras delas foram muito úteis para estudar a fase



α -Se detectada através das medidas DSC das amostras moídas entre 3 h e 20 h.

Figura 20: Espectros Raman da amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moída por diferentes períodos de tempo.

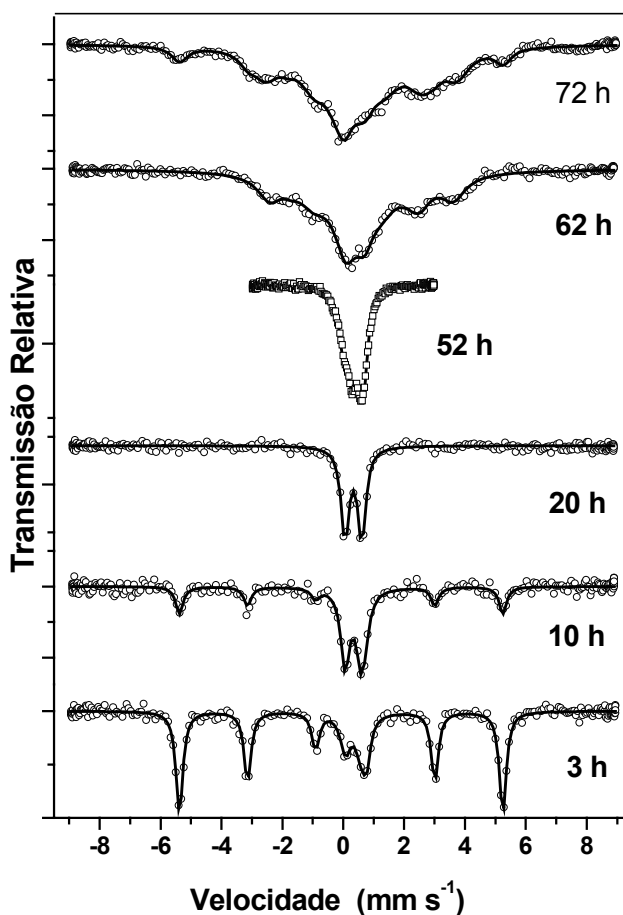
As linhas Raman localizadas em 180 cm^{-1} , 215 cm^{-1} e parte da banda centrada em 270 cm^{-1} foram atribuídas a fase FeSe_2 , de acordo com o fato de que a fase é nucleada já com 3 h de moagem, como mostrado nas medidas DSC. As linhas localizadas em 220 cm^{-1} , 285 cm^{-1} e duas outras bandas centradas em 400 cm^{-1} e 650 cm^{-1} (62 h e 72 h) foram atribuídas às fases hexagonais β -FeSe e Fe_7Se_8 . Por fim, a linha localizada em 237 cm^{-1} e parte da banda larga em 270 cm^{-1} foram muito úteis na constatação da parte amorfa de Se e também na caracterização do caráter molecular da estrutura da mesma em amostras moídas até 20 h. As linhas do α -Se mostram que este é basicamente composto por cadeias lineares (Se_n) (linha 237 cm^{-1}), porém, não pode ser descartada a possível presença de anéis de Se (Se_8) (parte da banda larga em 270 cm^{-1}) [103-106].

Medidas de espectroscopia Mössbauer

As medidas Mössbauer permitiram seguir a evolução do comportamento magnético das amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ obtidas em diferentes períodos de moagem. A Figura 21 mostra os espectros Mössbauer das amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ em função do tempo de moagem. Através dessa figura é possível verificar toda a evolução estrutural descrita através das análises de XRD e ainda avaliar, entre outras coisas, a concentração relativa das fases magnéticas detectadas. Todos os espectros foram ajustados utilizando o programa NORMOS [95] e os resultados foram compilados na Tabela 3.

No espectro da amostra moída 3 h foram observadas duas componentes: um sexteto com absorção relativa de 78 % que manteve os mesmos parâmetros Mössbauer da fase *bcc* do Fe puro e um dubleto corroborando a nucleação da fase FeSe_2 e seu caráter paramagnético.

Figura 21: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) da amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ em função do tempo de moagem.



Com o aumento do tempo de moagem a fase paramagnética cresce e torna-se única fase magnética detectada na amostra moída 20 h. Vale ressaltar que o sexteto de Fe observado para a amostra moída 10 h pode ser ajustado mantendo seus parâmetros Mössbauer originais, indicando

que o Fe não reagido mantém sua qualidade cristalina apesar da redução no tamanho de partículas. Os resultados obtidos para o dubleto da fase FeSe_2 estão em acordo com aqueles obtidos para ligas FeSe_2 produzidas por técnicas de resfriamento rápido Refs. [107-109], exceto os valores de QS que são ligeiramente maiores para as amostras

estudadas nessa tese. Isto pode ser atribuído a maior concentração de defeitos e/ou desordem estrutural da amostra produzida por SM.

O fato de todo o conteúdo de Fe ter se ligado ao Se formando a fase FeSe_2 indica uma alta estabilidade termodinâmica dessa fase, como mostrado pelo valor de variação da entalpia (112 J/g) devido à decomposição peritética desta, verificado por DSC.

Considerando que o espectro Mössbauer da amostra moída 52 h apresentou uma banda larga e assimétrica, e que o padrão XRD mostrou a coexistência da fase FeSe_2 e pelo menos mais uma outra fase Fe-Se ($\beta\text{-FeSe}$ e/ou Fe_7Se_8), ele foi ajustado considerando duas outras componentes além do dubleto da fase FeSe_2 . As componentes escolhidas foram um dubleto e uma linha larga representando a fase FeSe e Fe_7Se_8 , respectivamente. O resultado do ajuste foi bastante satisfatório, como mostrado na Figura 21 e na Tabela 3. Os parâmetros obtidos para a fase FeSe_2 mostram um aumento significativo do QS, fato que está em total acordo com os resultados XRD e DSC dessa amostra, os quais mostram a FeSe_2 como minoritária e tendendo a decomposição/transformação total em decorrência do processo de moagem.

O novo dubleto proposto para uma suposta fase FeSe mostrou IS igual aos reportados para monoselenetos produzidos por diferentes rotas de tratamentos térmicos [109]. Apesar dos monoselenetos apresentados no referido artigo terem a mesma composição química, suas estruturas e comportamentos magnéticos são diferentes, sendo a maior parte deles paramagnético. A fase tetragonal $\alpha\text{-FeSe}$ mostra um dubleto com $\text{IS} = 0.39 \text{ mms}^{-1}$ e $\text{QS} = 0.45 \text{ mms}^{-1}$, enquanto que as fases hexagonais $\beta\text{-FeSe}$ e $\gamma\text{-FeSe}$, que possuem a mesma estrutura (isotípica com a NiAs) e diferentes parâmetros de rede, apresentam singletos com $\text{IS} \sim 0.61 \text{ mms}^{-1}$ e $\sim 0.45 \text{ mms}^{-1}$, respectivamente [109]. A grande diferença dos valores de IS entre as fases hexagonais foi atribuído pelo autor da Ref. [109] aos diferentes graus de covalência das ligações químicas presentes naquelas fases. Já a ausência de QS foi atribuída a simetria octaédrica perfeita ao redor do átomo de Fe. Logo, comparando os valores de IS do novo dubleto do espectro da amostra moída 52 h (Tabela 3) com os valores da Ref. [109], pode-se concluir que se trata da fase $\alpha\text{-FeSe}$ ou $\gamma\text{-FeSe}$, porém os valores de QS não correspondem aos relatados para nenhuma destas fases. Além disso, os resultados de XRD da amostra moída 52 h descartam completamente a existência de uma fase $\alpha\text{-FeSe}$ tetragonal e mostram as duas fases hexagonais ($\beta\text{-FeSe}$ e/ou Fe_7Se_8) como as possíveis fases nucleadas. Considerando que a fase Fe_7Se_8 é uma fase ferrimagnética e que os padrões de XRD das

fases β -FeSe e γ -FeSe são praticamente idênticos, apesar de serem produzidos por rotas de tratamentos térmicos diferentes (β -FeSe: resfriamento lento a partir de 500°C após duas semanas de recozimento; γ -FeSe: mesmo processo da fase β acrescido de uma solidificação rápida partindo de 1000°C [109]), tudo leva a crer que o novo dubleto e o singleto alargado podem ser atribuídos a uma nova fase hexagonal (N-FeSe) e a fase Fe_7Se_8 em estágio inicial de formação, respectivamente. O QS obtido para o dubleto da fase N-FeSe indica uma ligeira distorção na simetria octaédrica em torno dos íons de Fe. Além disso, as larguras de linha do dubleto (N-FeSe) e do singleto, principalmente, são muito grandes, indicando a baixa cristalinidade dessas fases na amostra moída 52 h.

Os espectros Mössbauer das amostras moídas 62 h e 72 h mostram a presença de fases magnéticas e pelo menos uma espécie paramagnética. A fim de interpretar estes resultados, foram propostos um dubleto (fase N-FeSe) e um conjunto de três sextetos não-equivalentes magneticamente (fase Fe_7Se_8). Esta proposta é fundamentada nas medidas de XRD e apresentou boa concordância com os espectros experimentais (ver Figura 21). Assim, conclui-se que os três sítios não-equivalentes magneticamente da fase Fe_7Se_8 foram formados e esta se torna fase predominante nas amostras moídas por períodos de tempo de moagem superiores a 62 h.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras moídas 62 h e 72 h são mostrados na Tabela 3. Os valores de IS, exceto para o sítio C, estão em bom acordo com aqueles relatados para amostras produzidas pelo processo de solidificação rápida (RSP) [110]. Por outro lado, o IS e QS para o dubleto associado com a fase N-FeSe mostraram pouca semelhança com os valores dados na literatura para as fases hexagonais β -FeSe e γ -FeSe feitas por RSP [109], indicando que os átomos de Fe estão fora da simetria octaédrica e que as ligações químicas encontradas na fase N-FeSe produzida por SM possui diferentes graus de covalência. Além disso, os parâmetros de rede, bem como a razão c/a , obtidos através do ajuste dos padrões XRD das amostras moídas 52 h, 62 h e 72 h corroboram as diferenças constatadas entre a fase N-FeSe produzida/estudada nessa tese e as fases β -FeSe e γ -FeSe reportadas na literatura. A diminuição do IS, da absorção relativa e o aumento da largura de linha e QS para o dubleto da fase N-FeSe com o aumento do tempo de moagem indicam que esta fase está sendo consumida em benefício do crescimento da fase Fe_7Se_8 .

Tempo de moagem	Sub-componente	Fase	IS (mms ⁻¹)	QS (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	HF (T)	Área de absorção relativa(%)
3	Sexteto	α -Fe	0.00	0.00	0.28	33.00	78
	Dubleto	FeSe ₂	0.45	0.52	0.37	—	22
10	Sexteto	α -Fe	0.00	0.00	0.29	33.00	37
	Dubleto	FeSe ₂	0.40	0.54	0.34	—	63
20	Dubleto	FeSe ₂	0.41	0.55	0.31	—	100
52	Dubleto	FeSe ₂	0.41	0.70	0.31	—	22
	Dubleto	FeSe	0.50	0.32	0.38	—	56
	Singleto	Fe ₇ Se ₈	0.37	—	0.93	—	22
62	Dubleto	FeSe	0.47	0.65	0.94	—	37
	Sexteto (A)	Fe ₇ Se ₈	0.67	0.10	0.90	20.70	27
	Sexteto (B)		0.73	0.03	0.68	17.30	18
	Sexteto (C)		0.83	0.12	0.79	11.30	18
72	Sexteto	α -Fe	0.00	0.00	0.65	33.10	11
	Dubleto	FeSe	0.41	0.73	1.06	—	23
	Sexteto (A)	Fe ₇ Se ₈	0.69	0.01	1.00	21.60	28
	Sexteto (B)		0.68	0.00	0.80	17.70	19
	Sexteto (C)		0.94	0.15	0.96	9.90	19

Tabela 3 : Parâmetros Mössbauer para amostras Fe₂₅Se₇₅ em função do tempo de moagem: deslocamento isomérico (IS) relativo ao absorvedor α -Fe, desdobramento de quadrupolo (QS), largura de linha (Γ), campo magnético hiperfino (HF) e área de absorção relativa.

Os valores de QS para a fase Fe₇Se₈ produzida por SM são pequenos e refletem a simetria octaédrica quase perfeita dos anions de Se em torno dos íons de Fe para as fases produzidas por RSP [9]. A única exceção deve-se ao sítio C que, a exemplo do que foi observado para o IS, também discorda dos valores da literatura [110].

Os três campos magnéticos hiperfinos podem ser interpretados como sendo originados a partir dos três sítios não equivalentes magneticamente na superestrutura da fase Fe₇Se₈. Os sítios A, B e C têm 18, 14 e 13 “supertrocas interplanares” (Fe-Se-Fe), respectivamente e podem ser esperados campos magnéticos hiperfinos nas mesmas proporções 18:14:13, caso sejam desconsideradas todas interações intraplanares e cation-cation, as quais são muito menores que as interações interplanares. De acordo com a literatura, o composto Fe₇Se₈ produzido por RSP satisfaz esta proporção pois apresenta os seguintes valores 18.0:14.7:13.1 [110]. As amostras moídas 52 h e 62 h apresentaram os valores 18.0:15.1:9.8 e 18.0:14.8:8.3, respectivamente. Isto leva a conclusão que na fase Fe₇Se₈ produzida por SM os sítios A e B são formados completamente gerando os mesmos campos propostos na literatura [110], enquanto que o sítio C permanece incompleto, com campos magnéticos hiperfinos bem menores que os da literatura. Essa anomalia na formação do sítio C também se reproduz nos valores

de largura de linha, valores os quais são relativamente grandes em comparação com aqueles reportados para amostras produzidas por RSP [110]. Os valores absolutos desses campos magnéticos hiperfinos e larguras de linha são mostrados na Tabela 3 para cada um dos sítios.

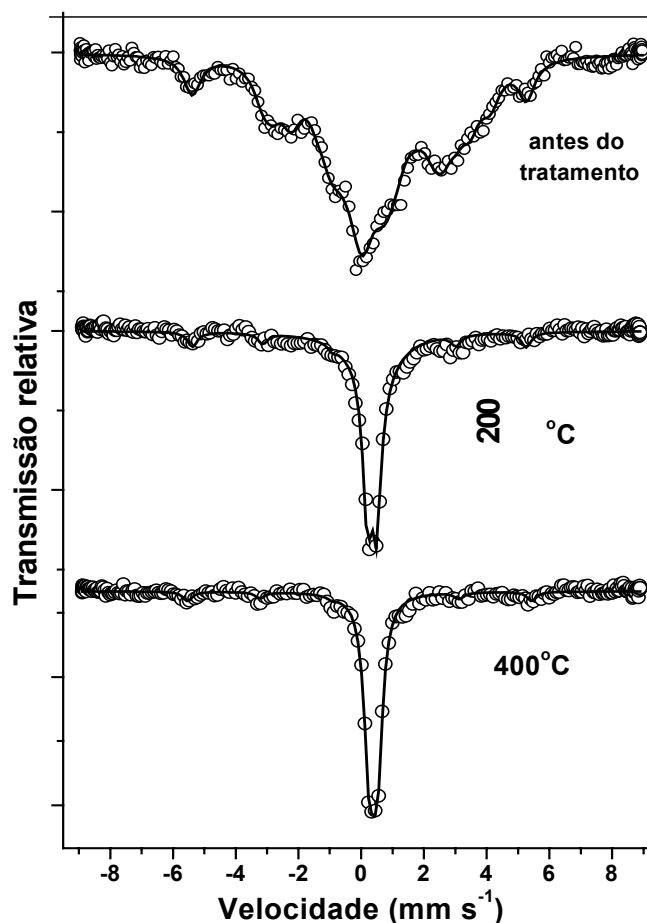
A detecção de quantidades expressivas de α -Fe (11 % da área de absorção relativa) na amostra moída 72 h, indica que para tempos de moagem superiores a 72 h a contaminação da amostra pelo meio de moagem torna-se importante e parece frustrar a formação completa da fase Fe_7Se_8 , entretanto o Fe excedente pode ser o responsável pela estabilização das fases N-FeSe e Fe_7Se_8 a partir da mistura $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$. Vale ressaltar que o valor de largura de linha do sexteto do α -Fe no espectro da amostra moída 72 h é consideravelmente maior que aquele observado para o α -Fe não-reagido nos espectros das amostras moídas 3 h e 10 h. Isto mostra que o ambiente químico ao redor dos átomos de Fe presentes na amostra moída 72 h é diferente em comparação com o ambiente do elemento α -Fe puro, provavelmente por este se encontrar na componente interfacial.

Considerando que a coexistência das fases ferrimagnética Fe_7Se_8 e paramagnética N-FeSe nas amostras moídas 62 h e 72 h torna a interpretação dos espectros Mössbauer uma tarefa difícil, parte da amostra moída 72 h foi submetida a tratamentos térmicos visando à relaxação estrutural das fases e conseqüentemente a melhora na cristalinidade destas. Duas cotas da amostra foram tratadas por 90 minutos uma a temperatura de 200 °C e a outra a 400 °C. As temperaturas foram escolhidas com base em relatos de que a aproximadamente 240 °C começa a ocorrer o re-ordenamento das vacâncias de Fe da fase Fe_7Se_8 , responsáveis pelo ferrimagnetismo da estrutura, dando início a transformação da estrutura hexagonal para uma triclinica, a qual se completa a aproximadamente 298 °C [96, 97]. A Figura 22 mostra os espectros Mössbauer das amostras moídas 72 h e tratadas termicamente por 90 minutos a 200 °C (a) e a 400 °C (b).

O espectro da amostra tratada a 200 °C mostra um sexteto, isotípico com α -Fe, e um dubleto, mostrando a perda do caráter ferrimagnético da amostra. Uma terceira componente foi adicionada a interpretação deste espectro, um singleto bastante largo, o qual pode atribuído a uma porção remanescente da fase Fe_7Se_8 . Todos os resultados dos ajustes estão na Tabela 4.

Figura 22: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) da amostra moída 72 h antes e depois do tratamento térmico de 90 minutos a 200 °C e a 400 °C.

O valor de IS do dubleto está em acordo com aquele da fase N-FeSe observada para as amostras moídas entre 52 h e 72 h, já o QS e a largura de linha para a amostra tratada termicamente são menores que aqueles da amostra moída (antes do tratamento). Isto pode ser explicado pela melhora na cristalinidade da amostra, inclusive melhora significativa na simetria octaédrica ao redor dos átomos de Fe da amostra tratada termicamente.



Temperatura recozimento (° C)	Sub-componente	Fase	IS (mm s ⁻¹)	QS (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	Área de absorção relativa (%)
200	Sexteto	α-Fe	0.00	0.00	0.32	12
	Dubleto	FeSe	0.40	0.29	0.32	47
	Singleto	Fe ₇ Se ₈	0.49	—	1.60	41
400	Sexteto	α-Fe	0.00	0.00	0.36	15
	Dubleto	FeSe	0.43	0.26	0.37	85

Tabela 4 : Parâmetros Mössbauer para cotas da amostra Fe₂₅Se₇₅ moída 72 h e tratada a diferentes temperaturas de recozimento por 90 minutos: deslocamento isomérico (IS) relativo ao absorvedor α-Fe, desdobramento de quadrupolo (QS), largura de linha (Γ), campo magnético hiperfino (HF) e área de absorção relativa.

No espectro da amostra recozida a 400 °C apenas duas componentes foram observadas, um sexteto e um dubleto. Dessa vez a inclusão da linha larga não se fez necessário, sugerindo a total decomposição da fase ferrimagnética e que as fases α-Fe e N-FeSe não se decompuseram/transformaram. Os valores de QS e largura de linha para esta amostra (Tabela 4) mostram uma melhora significativa na cristalinidade de ambas as fases devido ao tratamento térmico. Isto leva a conclusão de que os tratamentos

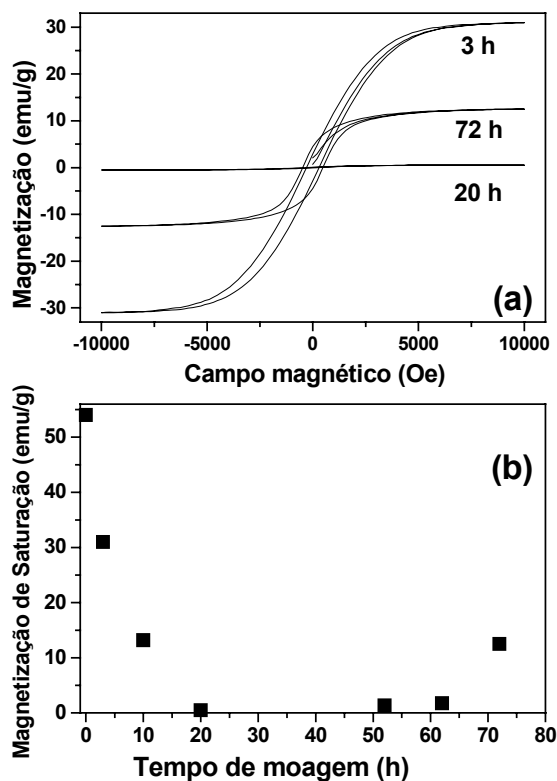
térmicos das amostras moídas não são capazes de reter a fase ferrimagnética. O que parece mais plausível é que as vacâncias de Fe da fase Fe_7Se_8 foram preenchidas por átomos que ganharam grande mobilidade em decorrência da energia transferida pelos tratamentos térmicos, ocasionando a transformação total da fase Fe_7Se_8 para a fase N-FeSe.

Medidas de magnetização

A Figura 23(a) mostra as medidas do ciclo completo de histerese das amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 3 h, 10 h, 20 h, 52 h, 62 h e 72 h realizadas a temperatura ambiente. Para amostras moídas entre 3 h e 20 h foram observados ciclos com formatos semelhantes e intensidades de magnetização de saturação que diminuem (a partir dos 31 emu/g – 3 h) com o aumento do tempo de moagem, assumindo o menor valor para a amostra moída 20 h (0.5 emu/g). A Figura 23(b) mostra a evolução da magnetização de saturação em função do tempo de moagem. Estes fatores estão em total acordo com os resultados XRD e MS, os quais mostraram a existência da fase paramagnética FeSe_2 e nenhum traço de Fe puro ou qualquer outra componente ferrimagnética.

Figura 23: (a) Medidas do ciclo completo de histerese das amostras de $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 3 h, 10 h, 20 h, 52 h, 62 h e 72 h realizadas a temperatura ambiente. (b) Magnetização de saturação em função do tempo de moagem.

Para tempos de moagem entre 20 h e 52 h os valores de magnetização de saturação permaneceram baixos, porém com tendência de aumentar para tempos de moagem superiores em decorrência da formação da fase ferrimagnética Fe_7Se_8 , como proposto pela adição do singlete alargado no ajuste do espectro Mössbauer da amostra moída 52 h. É interessante notar que essa tendência de aumento na magnetização de saturação não foi confirmada para a amostra moída 62 h, alcançando somente os 1.8 emu/g. Isto pode ser associado com a baixa cristalinidade da fase Fe_7Se_8 , principalmente no que se refere ao sítio C. A amostra moída 72 h



apresentou um aumento na magnetização de saturação (atingindo 12.5 emu/g) equivalente a presença de uma quantidade relativa de 37 % de α -Fe (ver área de absorção relativa na Tabela 3), mas segundo os resultados Mössbauer esta amostra apresenta somente 11 % de α -Fe, então, pode-se atribuir o saldo do aumento na magnetização de saturação a melhora na cristalinidade e ao crescimento da fase ferrimagnética Fe_7Se_8 .

Medidas de XAS em função da pressão

Uma vez que fora observada a evolução estrutural ($\text{FeSe}_2 \rightarrow \text{FeSe/Fe}_7\text{Se}_8$) com o aumento do tempo de moagem da mistura $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$, cotas de amostras contendo as duas fases, ou seja, com tempos de moagem distintos (20 h = FeSe_2 e 72 h = $\text{FeSe/Fe}_7\text{Se}_8$), foram submetidas a medidas XAS em função da pressão. A expectativa era de que os efeitos de pressão induzidos, através de uma célula diamante - DAC, fossem capazes de reproduzir os efeitos de pressão decorrentes da moagem.

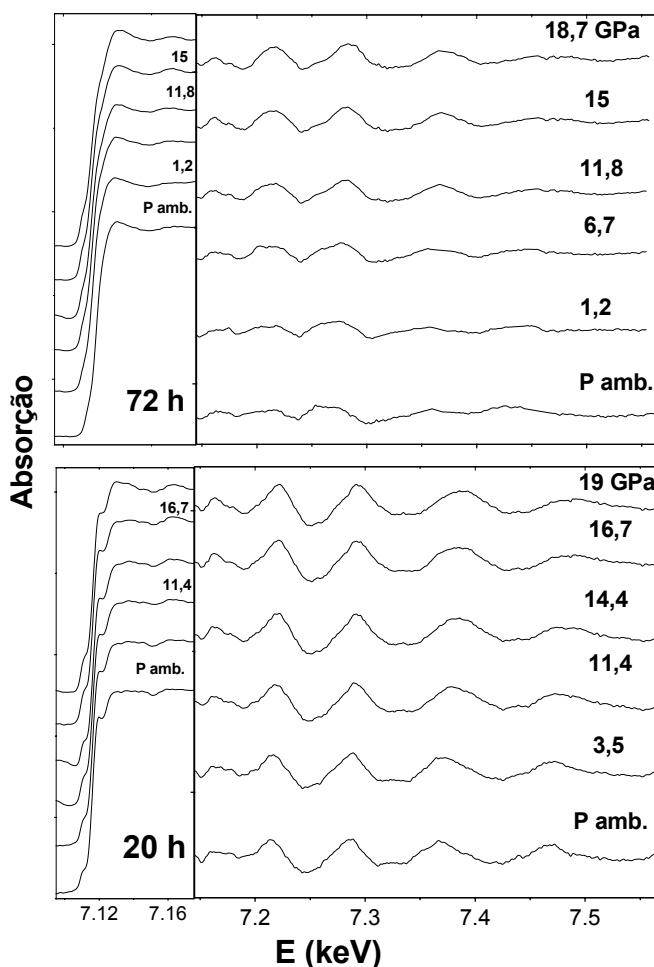


Figura 24: Espectros XAS em função da pressão para as duas amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas (20 h e 72 h) divididos em regiões XANES e EXAFS.

As medidas XAS foram realizadas na borda K do Fe a temperatura ambiente. A Figura 24 mostra os espectros XAS em função da pressão para as duas amostras e já com uma divisão das regiões XANES e EXAFS. O tratamento de dados foi feito seguindo os procedimentos descritos no ANEXO II. Na Figura 24 pode-se observar uma boa faixa espectral, de cerca de 550 eV após a borda de absorção. De maneira geral, os espectros da amostra moída 20 h

possuem amplitudes de oscilação superiores às observadas para a amostra moída 72 h. As duas séries de espectros mostram claramente que as amostras possuem perfis de absorção de radiação X diferentes. Mesmo após o teste de pressão (até aproximadamente 20 GPa nenhuma semelhança pôde ser traçada entre os espectros das amostras estudadas). A comparação cuidadosa do espectro obtido em alta pressão para a amostra moída 20 h com aquele da amostra moída 72 h em pressão ambiente, mostra que a transformação de fases induzida pelo aumento no tempo de moagem da mistura $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ não foi reproduzida por pressões hidrostáticas de até 20 GPa.

Afim de melhor observar as diferenças entre as amostras moídas, uma série de transformadas de Fourier foram aplicadas aos sinais experimentais, chegando até a obtenção do sinal EXAFS para cada uma das amostras em função da pressão. Ajustes do sinal EXAFS foram propostos e os parâmetros cristalográficos que definem a ordem de curto alcance foram obtidos.

A Figura 25 mostra as funções transformadas de Fourier da região EXAFS, $FT(d)$, para as duas amostras em função da pressão. Nesta figura pode-se observar um pico principal, mais intenso, contendo informações sobre a primeira esfera de coordenação a partir do átomo absorvedor, e outros picos (menos intensos, porém ainda bem definidos,) para distâncias interatômicas maiores ($d > 3 \text{ \AA}$) que representam as

interações do absorvedor com vizinhos a médio alcance. Com o aumento da pressão as TFs das duas amostras apresentaram o mesmo comportamento: deslocamento da centróide dos picos para valores menores de d e aumento da intensidade do pico principal.

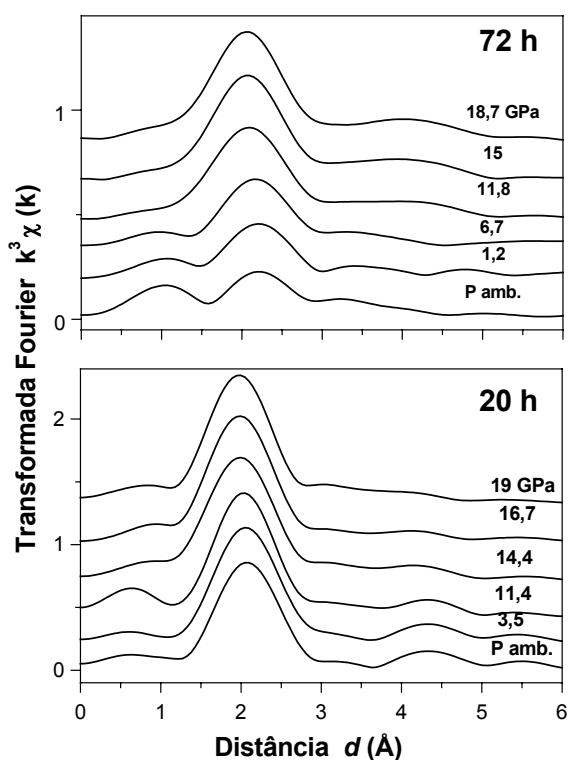


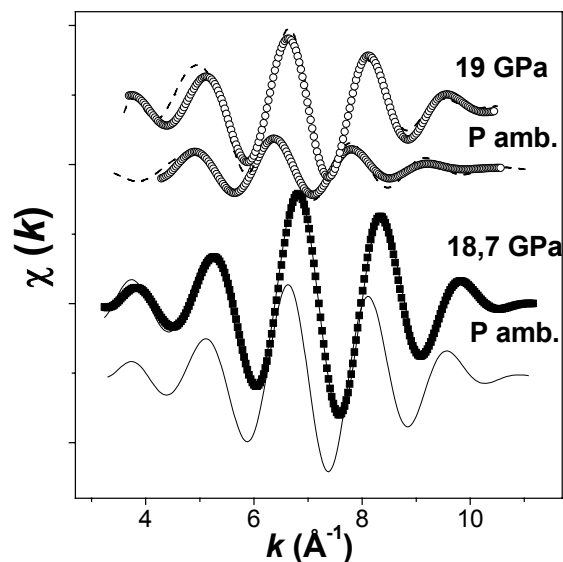
Figura 25: Funções Transformadas de Fourier, $FT(d)$, em função da pressão para as amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 20 h e 72 h.

A Figura 26 mostra os sinais EXAFS filtrados $\chi(k)$ das amostras moídas 20 h e 72 h como função da pressão. O termo filtrado refere-se ao

fato que o sinal $\chi(k)$ é extraído somente do primeiro pico das funções TFs, ou seja, considera-se somente as informações concernindo a primeira esfera de coordenação. Nesta figura ficam claras as diferenças entre as amostras estudadas, as diferentes intensidades de oscilação e defasagem entre os sinais são exemplo disso.

Usando as funções deslocamento de fase e amplitude extraídas do sinal EXAFS $\chi(k)$ da amostra moída 20 h (em condições ambiente) e considerando as informações cristalográficas do composto FeSe_2 [100, 101] (número de coordenação $N = 6$ e distância interatômica média $d = 2.40 \text{ \AA}$), ajustes dos sinais EXAFS foram feitos para os espectros coletados a pressões superiores usando o programa CDXAS [111]. Os ajustes foram feitos fixando N e os parâmetros eletrônicos (livre caminho médio dos fotoelétrons e energia da borda). A partir desses ajustes obtém-se a variação da distância interatômica média d e fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) em função da pressão.

Figura 26: Sinais EXAFS filtrados $\chi(k)$ das amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 20 h (linhas sólidas) e 72 h (linhas tracejadas) como função da pressão. Os símbolos cheios e vazios representam os espectros ajustados para as amostras moídas 20 h e 72 h, respectivamente.



O mesmo procedimento foi adotado para os resultados da amostra moída 72 h. É interessante notar que as informações cristalográficas dos compostos FeSe ($N = 6$ e $d = 2.55 \text{ \AA}$) e Fe_7Se_8 ($N = 6$ e $d = 2.46 - 2.75 \text{ \AA}$) [100, 101] são praticamente idênticas (em nível de primeiros vizinhos), a única diferença é a distribuição de distâncias apresentada pela superestrutura Fe_7Se_8 . Outro fato que chama a atenção é que as funções deslocamento de fase e amplitudes calculadas teoricamente pelo método de ondas esféricas usando o programa FEFF [112], considerando o formalismo monoelétrônico (primeira camada), para os compostos FeSe_2 e $\text{FeSe}/\text{Fe}_7\text{Se}_8$ são praticamente idênticas. Portanto, os sinais EXAFS $\chi(k)$ da amostra moída 72 h foram ajustados usando as fases e amplitudes extraídas do sinal $\chi(k)$ da amostra moída 20 h em condições normais. Os resultados dos ajustes foram satisfatórios e os resultados quantitativos corroboram conclusões apresentadas acerca das diferenças entre as amostras e ausência de transições de fase, mesmo após testes até 20 GPa.

A Figura 27 mostra a distância interatômica média (d) e o fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) para as amostras (fases) moídas 20h (FeSe_2) e 72 h ($\text{FeSe}/\text{Fe}_7\text{Se}_8$) como função da pressão. É notório que os resultados obtidos para as duas amostras diferem tanto no que diz respeito aos valores de d quanto aos seus comportamentos com o aumento de pressão, apesar de terem sido gerados usando as mesmas parametrizações (funções deslocamento de fase e amplitude). Outro fato interessante é que os valores dos fatores $\Delta\sigma^2$ para a amostra moída 72 h superaram, e muito, aqueles observados para a amostra moída 20 h. Este fato pode ser explicado devido existência de grandes quantidades de vacâncias/defeitos na superestrutura Fe_7Se_8 .

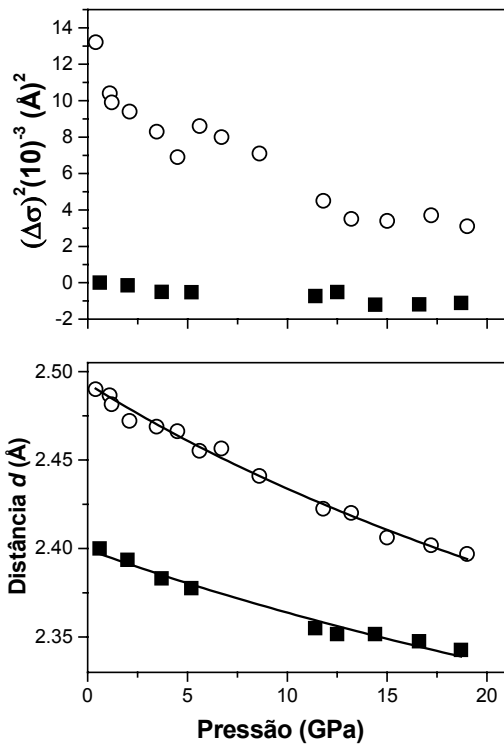


Figura 27: Distância interatômica média (d) e fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) para as amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 20h (■) e 72 h (○) como função da pressão.

Usando a equação de Murnaghan o inverso da compressibilidade linear (B_{Lo}) e sua derivada em relação à pressão (B_L') foram determinados [94].

$$d(P) = d_o \cdot \left(1 + \frac{B_L' \cdot P}{B_{Lo}} \right)^{\frac{-1}{3 \cdot B_L'}} \quad (\text{Eq. 18})$$

Os valores obtidos foram $B_{Lo} = 196.4$ GPa ($B_L' = 5.5$) e 125.0 GPa ($B_L' = 4.2$) para a fase marcassita FeSe_2 e para as fases tipo-NiAs $\text{FeSe}/\text{Fe}_7\text{Se}_8$, respectivamente.

Apesar dos parâmetros calculados (B_{Lo} e B_L') corresponderem a variações da compressibilidade linear, a comparação grosseira destes parâmetros com aqueles que descrevem o comportamento desta grandeza nas três dimensões (módulos Bulk) foi feita. Considerando que não foram encontrados valores de referência na literatura para o composto FeSe_2 , foram realizadas comparações com módulos Bulk (B_o) de disulfetos de ferro (FeS_2). Vale lembrar que os compostos FeS_2 são usados como protótipos para o FeSe_2 (tanto na estrutura marcassita quanto na pirita). O valor de B_{Lo} se mostrou superior ao valor de B_o calculado teoricamente para o FeS_2 tanto na fase marcassita (163.0 GPa) quanto na fase pirita (159.0 GPa) FeS_2 [113]. Infelizmente, os cálculos teóricos não apresentam valores para a derivada de B_o . Entretanto o valor de B_{Lo} é cerca

de 10% menor que aquele reportado para uma fase FeS_2 pirita ($B_o=215$ GPa), citada num estudo sobre o composto MnTe_2 [114], apesar dos valores das suas derivadas serem iguais ($B_L' = B_o' = 5.5$).

Os valores de B_{Lo} e B_L' para as fases $\text{FeSe}/\text{Fe}_7\text{Se}_8$ também são maiores que aqueles reportados para o protótipo de uma delas, o sulfeto de ferro (FeS), que possui a mesma estrutura tipo-NiAs e valores $B_o = 82.0$ GPa e $B_o' = 5.0$. Estas diferenças podem ser atribuídas não só as diferenças entre as propriedades dos elemento S e Se, mas também a desvios causados pelo caráter nanométrico das amostras produzidas por SM.

b) $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$

Medidas de difração de raios-X

A Figura 28 mostra os padrões XRD da mistura inicial $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ (0 h) e para cotas da amostra coletadas com diferentes tempos de moagem. Devido à semelhança com os padrões XRD medidos para a mistura $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$, foi adicionado um padrão desta última na Figura 28 para servir como referência. O diagrama de fases Fe-Se não mostra nenhum composto cristalino para concentrações menores que 48 at.% Se.

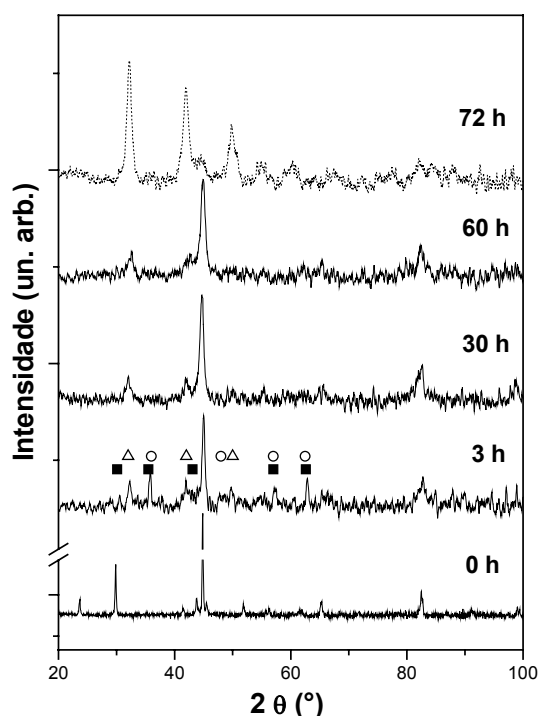


Figura 28: Padrões XRD da liga $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. A linha tracejada (topo) é o padrão de XRD da liga $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 72 h. Os símbolos representam as fases: ○ FeSe_2 ortorrômbica, ■ magnetita Fe_3O_4 , Δ Fe_7Se_8 hexagonal

O padrão XRD da cota extraída com 3 h de moagem mostra uma drástica redução na intensidade dos picos do α -Fe cristalino, enquanto que os picos associados com o Se trigonal desapareceram completamente. Além disso, foram observados muitos outros picos de baixa intensidade, indicando a nucleação de fase(s) diferente(s) daquelas encontradas para os elementos puros. Os picos observados em $2\theta \approx 36^\circ$, 48° , 57° e 62° foram identificados como sendo as linhas de difração correspondente aos planos (1 2 0), (2 1 1), (1 1 2) e (0 4 0) da fase FeSe_2

ortorrômbica (ICSD n° 25680) (assinalados com círculos na Figura 28). Os picos da fase magnetita Fe_3O_4 (ICSD n° 26410) (assinalados com quadrados na Figura 28) também foram tentativamente indexados, porém a baixa intensidade e existência de outras fases dificultam comprovação da nucleação da magnetita. Já os picos localizados em $2\theta \approx 32^\circ$, 42° e 50° (marcados com triângulos na Figura 28) mostram boa concordância com as linhas (2 0 3), (2 0 6) e (2 2 0) da fase Fe_7Se_8 hexagonal (ICSD n° 8048), bem como com as linhas (1 0 1), (1 0 2) e (1 1 0) da fase $\beta\text{-FeSe}$ (ICSD n° 29308), indicando a nucleação dessas duas fases já com 3 h de moagem.

As cotas da amostra coletadas com tempos de moagem superiores (10 h - 60 h) apresentaram padrões de XRD praticamente idênticos. Nestes padrões nota-se a ausência dos picos da fase FeSe_2 e da fase magnetita Fe_3O_4 , e a permanência daqueles referentes à fase $\alpha\text{-Fe}$ e $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{FeSe}$. Os picos dessas últimas apresentaram excelente concordância com aqueles observados para a amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$, mostrados no padrão XRD do topo da Figura 28, que também foram indexados com sendo das fases $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{FeSe}$ [115].

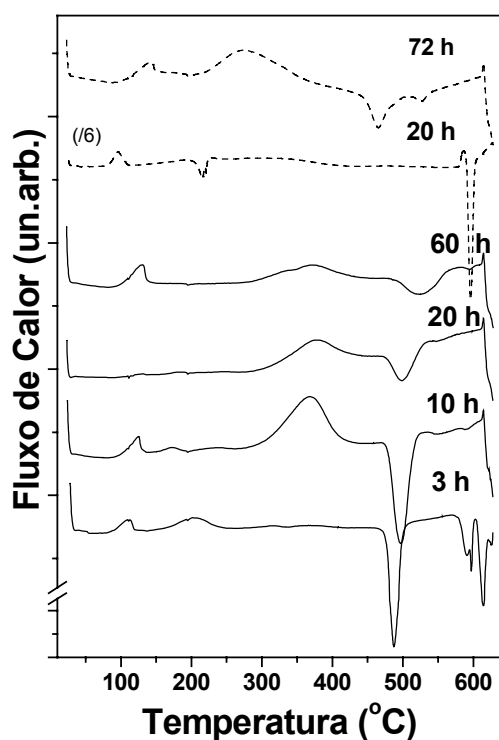
Todos os padrões de XRD foram ajustados usando o método de Rietveld. Os parâmetros de rede obtidos com 10 h de moagem foram $a = 2.8638 \text{ \AA}$ para $\alpha\text{-Fe}$, $a = 3.6459 \text{ \AA}$ e $c = 5.8493 \text{ \AA}$ para fase $\beta\text{-FeSe}$ / $a = 7.2226 \text{ \AA}$ e $c = 16.9251 \text{ \AA}$ para fase Fe_7Se_8 ; com 30 h os parâmetros obtidos foram $a = 2.8686 \text{ \AA}$ ($\alpha\text{-Fe}$), $a = 3.6743 \text{ \AA}$ e $c = 5.8399 \text{ \AA}$ ($\beta\text{-FeSe}$) / $a = 7.2438 \text{ \AA}$ e $c = 17.5493 \text{ \AA}$ (Fe_7Se_8), e, finalmente, com 60 h $a = 2.8589 \text{ \AA}$ ($\alpha\text{-Fe}$), $a = 3.6491 \text{ \AA}$ e $c = 5.7596 \text{ \AA}$ ($\beta\text{-FeSe}$) / $a = 7.2989 \text{ \AA}$ e $c = 17.2896 \text{ \AA}$ (Fe_7Se_8). Os resultados do ajuste revelam que $\alpha\text{-Fe}$ é sempre a fase majoritária e que os selenetos nucleados não chegam a ocupar 10% do volume ocupado pelas fases cristalinas indexadas no ajuste.

Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados usando a Eq.3 e os valores obtidos para a fase $\alpha\text{-Fe}$ foram $L = 140 \text{ \AA}$ (3 h), 80 \AA (30 h) e 65 \AA (60 h), e para as fases Fe_7Se_8 / $\beta\text{-FeSe}$ $L = 40 \text{ \AA}$ (10 h), 45 \AA (30 h) e 50 \AA (60 h).

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

A Figura 29 mostra as curvas DSC para as amostras $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ em função do tempo de moagem e, devido às semelhanças já destacadas na seção XRD, curvas DSC das amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 20 h e 72 h [115] foram anexadas a Figura 29. As curvas obtidas para as amostras moídas entre 3 h e 60 h mostram um pico endotérmico

localizado em 500 °C, cuja intensidade diminui, enquanto que a largura e temperatura de mínimo aumentam com o tempo de moagem, indicando variações no ambiente químico devido ao processo de moagem. De acordo com o diagrama de fases Fe-Se e com as semelhanças apresentadas com a amostra Fe₂₅Se₇₅ moída 72 h, o sinal endotérmico em 500 °C é atribuído a decomposição peritética da fase β -FeSe. As variações de entalpia referentes à decomposição dessa fase foram calculadas e os resultados obtidos foram: 30.2 Jg⁻¹ (3 h), 30.7 Jg⁻¹ (10 h), 18.7 Jg⁻¹ (20 h) e 12.8 Jg⁻¹ (60 h). A diminuição deste parâmetro com o tempo de moagem pode ser atribuído ao aumento na concentração de defeitos na fase β -FeSe com o aumento do tempo de moagem. O pico incompleto mostrado em todas as curvas DSC (>615 °C) é uma grande evidência da coexistência da fase β -FeSe e uma outra fase cristalina, como a fase Fe₇Se₈ que, segundo o diagrama de fases Fe-Se (Figura 29), se decompõe a



aproximadamente 710 °C. As discrepâncias entre os valores divulgados e observados nesse estudo podem ser explicadas com base nas mudanças de ambiente químico causadas pelas dimensões físicas das partículas (nanométricos) e pela existência da componente interfacial (centro de defeitos).

Figura 29: Curves DSC para as amostras Fe₇₅Se₂₅ em função do tempo de moagem. Linhas tracejadas são as curvas DSC das amostras Fe₂₅Se₇₅ moídas 20 h e 72 h.

Ainda nas curvas DSC das amostras moídas entre 3 h e 60 h foram constatados um pico exotérmico localizado em 120 °C e uma banda larga exotérmica entre 240 °C e 440 °C.

De acordo com os resultado XRD para essas amostras a banda exotérmica pode ser atribuída a relaxação estrutural das fases cristalinas α -Fe e β -FeSe. As variações de entalpia desta reação foram calculados e os resultados obtidos foram: 3.0 Jg⁻¹ (3 h), 40.0 Jg⁻¹ (10 h), 35.0 Jg⁻¹ (20 h) e 17.0 Jg⁻¹ (60 h).

Já o primeiro pico exotérmico está localizado na mesma região onde são observados picos de cristalização de Se amorfo-trigonal [102], mas a ausência do pico

de fusão do Se trigonal ($T_f = 217^\circ\text{C}$) descarta essa possibilidade. Este pico pode ser devido à existência de uma outra fase amorfa qualquer que não pôde ser identificada.

É interessante ressaltar que a curva DSC da amostra moída 3 h mostra algumas peculiaridades que vêm a corroborar suspeitas de nucleação das fases FeSe_2 e Fe_3O_4 . Os responsáveis por essa descoberta são os picos endotérmicos, os quais aparecem como um dubleto, localizados em aproximadamente 590°C . O diagrama de fases do sistema Fe-O [101] mostra um campo de composições para o qual a magnetita Fe_3O_4 sofre uma transformação de fase a aproximadamente 580°C . Já no caso da fase FeSe_2 a semelhança com a curva DSC da amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 20 h (onde a fase FeSe_2 é majoritária) parece ser uma razão forte o suficiente para aceitar sua existência.

Medidas de espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ moídas 3 h, 10 h, 20 h e 60 h mostraram basicamente as mesmas características: um sexteto e uma banda larga com deslocamento isomérico positivo. A Figura 30 mostra dois espectros Mössbauer representativos das amostras $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ moídas. O espectro da amostra moída 3 h possui um sexteto responsável por 62 % da área de absorção que mantém os parâmetro do $\alpha\text{-Fe}$ puro. Outros dois sextetos que foram propostos para este espectro correspondem à absorção por parte dos sítios A e B da magnetita Fe_3O_4 (cerca de 10 % da área de absorção para cada sexteto). Ainda para este espectro foram ajustados outros dois dubletos relativos as contribuições das fases FeSe (10 %) e FeSe_2 (6 %). Todos os resultados numéricos deste e dos outros ajustes são apresentados na Tabela 5.

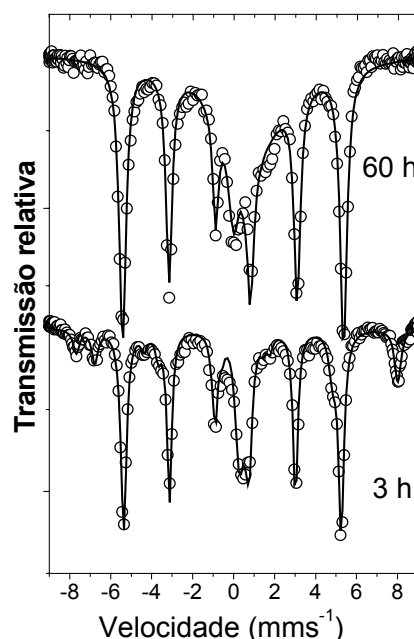


Figura 30: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) da amostra $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ em função do tempo de moagem.

O parâmetro IS obtido para o dubleto da amostra moída 3 h apresenta as mesmas características observadas para as amostras de $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas por tempos superiores a 52 h, por isso será tratada da mesma maneira pelo anacronismo N-FeSe (referindo-se ao fato desta ser uma fase FeSe hexagonal ligeiramente diferente que as fases γ - e β - FeSe).

Tempo de moagem	Sub-componente	Fase	IS (mm s ⁻¹)	QS (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	HF (T)	Área absorção relativa(%)
3 h	Sexteto	α -Fe	0.00	0.00	0.28	33.00	62
	Sexteto	Fe ₃ O ₄ - A	0.25	-0.01	0.31	49.00	10
	Sexteto	Fe ₃ O ₄ - B	0.66	-0.01	0.30	46.00	11
	Dubleto	N-FeSe	0.51	0.30	0.40	—	11
	Dubleto	FeSe ₂	0.46	0.45	0.38	—	6
10 h	Sexteto	α -Fe	0.00	0.00	0.34	33.10	54
	Sexteto	Fe ₃ O ₄ - A	0.24	-0.01	0.56	48.30	5
	Dubleto	N-FeSe	0.51	0.66	0.40	—	3
	Singleto	Fe ₇ Se ₈	0.66	—	5.00	—	38
20 h	Sexteto	α -Fe	0.00	0.00	0.30	33.20	54
	Singleto	Fe ₇ Se ₈	0.78	—	4.50	—	40
	Dubleto	N-FeSe	0.35	0.50	0.80	—	6
60 h	sexteto	α -Fe	0.00	0.00	0.35	33.40	50
	Singleto	Fe ₇ Se ₈	0.95	—	4.00	—	40
	Dubleto	N-FeSe	0.39	0.72	0.60	—	10

Tabela 5: Parâmetros Mössbauer para amostras Fe₇₅Se₂₅ em função do tempo de moagem: deslocamento isomérico (IS) relativo ao absorvedor α -Fe, desdobramento de quadrupolo (QS), largura de linha (Γ), campo magnético hiperfino (HF) e área de absorção relativa.

Após 10 h de moagem a amostra Fe₇₅Se₂₅ apresentou redução na quantidade relativa de α -Fe seguida de aumentos da largura de linha e campo magnético hiperfino. O sítio *B* da magnetita também não pode ser mais ajustado, restando apenas a componente do sítio *A* com sinais de degradação estrutural (alargamento de linha, redução da área de absorção, etc.). Uma linha central foi adicionada e o dubleto da fase N-FeSe foram propostos para explicar os efeitos centrais do espectro. A linha central pode ser interpretada como a contribuição dos três sítios (*A*, *B* e *C*) da fase ferrimagnética Fe₇Se₈ colapsados.

O espectro da amostra moída 20 h mostra uma redução ainda maior na absorção por parte de α -Fe e um aumento na participação do singleto representando a fase ferrimagnética Fe₇Se₈. O dubleto da fase N-FeSe apresentou uma fraca contribuição e parâmetros Mössbauer bastante distorcidos, refletindo mudanças de ambiente químico que, provavelmente, estão ligadas ao aumento na concentração de defeitos desta fase, como mostra a redução no pico endotérmico na curva DSC dessa amostra.

Para tempos de moagem superiores (60 h) o espectro Mössbauer possui as mesmas componentes que para 20 h de moagem. As mudanças mais notáveis foram a diminuição da quantidade de α -Fe e a degradação da cristalinidade da fase N-FeSe. A interpretação desta última se torna dúbia, pois o dubleto que representa esta fase só foi

bem ajustado ao espectro considerando sua assimetria, fato aceito em caso de materiais amorfos. A suspeita da existência de uma fase amorfa já havia sido cogitada na seção DSC, os sextetos da magnetita sumiram, e agora com estes novos indícios poder-se-ia imaginar a existência de uma fase amorfa selenita (Fe-Se-O), a qual é paramagnética. Porém, os parâmetros Mössbauer para o duplete da amostra moída 60 h não concordam com aqueles relatados para a selenita ($IS = 0.60 \text{ mm/s}$ e $QS = 0.44 \text{ mm/s}$) [116]. Uma explicação possível para o caso é a nucleação de uma fase amorfa N-FeSe e o oxigênio foi disperso na matriz. Efeito semelhante foi observado por Lileev et al [24] que descreveu uma fase amorfa como sendo composta por uma solução sólida de oxigênio em ferro.

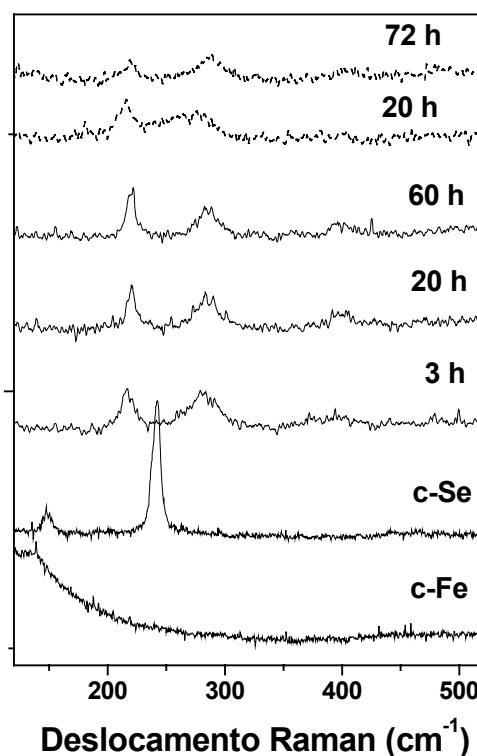
Medidas de espectroscopia Raman

A Figura 31 mostra os espectros Raman da mistura $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ em função do tempo de moagem. Outros espectros, dos materiais puros e de amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas, também são mostrados nesta figura e servirão como referência nesse estudo.

Figura 31: Espectros Raman da mistura $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ em função do tempo de moagem. Os espectros dos materiais puros são assinalados como c-Fe e c-Se. As linhas tracejadas são os espectros de amostras $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas.

Os espectros das amostras $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ apresentam praticamente as mesmas bandas largas localizadas em 220 cm^{-1} , 285 cm^{-1} e 400 cm^{-1} para os diferentes tempos de moagem. Como pode ser observado na Figura 5 essas bandas são idênticas aquelas observadas para a amostra $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 72 h, a qual contém, como já foi mostrado nessa tese, uma mistura de fases $\beta\text{-FeSe}$ e Fe_7Se_8 .

Logo, conclui-se que os sinais observados para as amostras $\text{Fe}_{75}\text{Se}_{25}$ também têm origem nas vibrações atômicas das fases $\beta\text{-FeSe}$ e Fe_7Se_8 .



IV.1.2 Sistema Co-Se

O diagrama de fases do sistema Co-Se (Figura 32) apresenta duas fases homogêneas e estáveis à temperatura ambiente, CoSe_2 e CoSe , e outras duas possíveis composições (Co_3Se_4 e Co_2Se_3) cujas homogeneidades de preparação não foram comprovadas [97]. Recentemente, filmes de Co_3Se_4 contendo a fase CoSe_2 como fase minoritária foram produzidas por Kazuhiro et al. [118] e Song et al. [119]. A maior parte dos produtos CoSe_2 é obtida com a estrutura pirita de simetria cúbica. Ramdohr e Schmidt [120] descobriram a estrutura marcassita com simetria ortorrômbica para o composto CoSe_2 a partir de um mineral em 1955. Desde então, poucos métodos têm se mostrado capazes na obtenção desta fase com estrutura marcassita, como por exemplo, à síntese usando a técnica hidrotérmica [121]. A estrutura cúbica ($a = 5.857 \text{ \AA}$) do composto CoSe_2 é isotípica com a estrutura pirita do composto FeS_2 (C2).

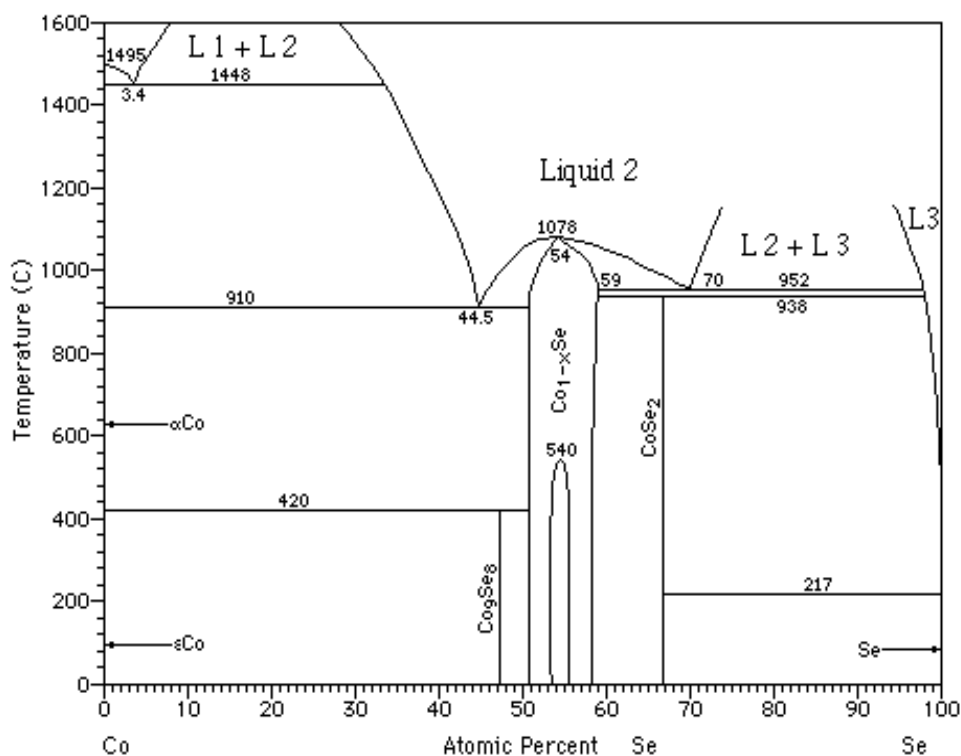


Figura 32: Diagrama de fases possíveis ao sistema Co-Se por técnicas baseadas em fusão.

Os parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica do CoSe_2 são $a = 3.600 \text{ \AA}$, $b = 4.840 \text{ \AA}$ e $c = 5.720 \text{ \AA}$. A fase CoSe hexagonal ($a = 3.621 \text{ \AA}$ e $c = 5.289 \text{ \AA}$) é isotípica com a estrutura NiAs (B8) e apresenta uma transformação polimórfica a aproximadamente $892 \text{ }^\circ\text{C}$. À baixas concentrações de Se (1.6 até 2.8 wt. %) o diagrama de fases também mostra que o Co passa por uma transição reversível da fase α para a fase ϵ ($\alpha \leftrightarrow \epsilon$) a aproximadamente $400 - 520 \text{ }^\circ\text{C}$.

A tabela 5 mostra os dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Co-Se e algumas de suas propriedades físicas relevantes para os estudos aqui apresentados.

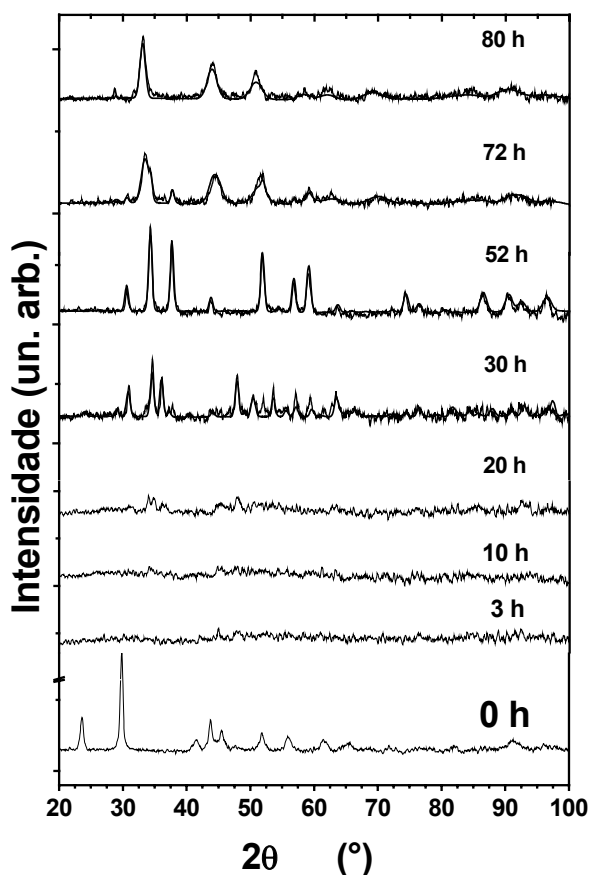
<i>Fase</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede (Å)</i>	<i>Sítios ocupados / multiplicidade</i>	<i>Cód./Ref.</i>	<i>T_f(°C)</i>
CoSe₂	Pmnn	$a=3.60$ $b=4.84$ $c=5.72$	Fe (0, 0, 0)/2a Se (0, 0.21, 0.37)/4g	25680/ICSD, TAPP	938
	Pa3	$a=5.8588$	Co (0, 0, 0)/4a Se (0.384, 0.384, 0.384)/8c	9234/JCPDS, TAPP	
CoSe	P6 ₃ mmc	$a=3.6315$ $c=5.3011$	Co (0, 0, 0)/2a Se (1/3, 2/3, 1/4)/2c	15464/JCPDS, TAPP	1078

Tabela 6: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Co-Se e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f)

a) Co₂₅Se₇₅

Medidas de difração de raios-X

A Figura 33 mostra os padrões de XRD da liga Co₂₅Se₇₅ em função do tempo



de moagem. Eles mostram que a reação dos reagentes começou logo com 3 h de moagem e com 10 h já apareceram indícios da nucleação de uma fase cristalina. Com 20 h de moagem o padrão de XRD mostrou que a fase formada foi a ortorrômbica CoSe₂ (JCPDS [122] 10-408). Esta fase permanece na amostra moída 30 h, porém nesta amostra foi identificada outra fase, cúbica e com a mesma composição química CoSe₂ (JCPDS 9-234). O padrão de XRD da fase CoSe₂ cúbica aparece mais bem definido na medida da amostra moída 52 h, indicando a estabilidade desta fase com este tempo de moagem.

Figura 33: Padrões XRD da liga Co₂₅Se₇₅ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. Linhas representam os padrões ajustados pelo método Rietveld.

Com o aumentar do tempo de moagem a evolução estrutural continuou, como mostrado no padrão da amostra moída 72 h, o qual foi indexado pela fase hexagonal CoSe (JCPDS 15-464) e por uma pequena quantidade de fase CoSe₂ cúbica. Na amostra moída 80 h apenas a fase hexagonal foi observada.

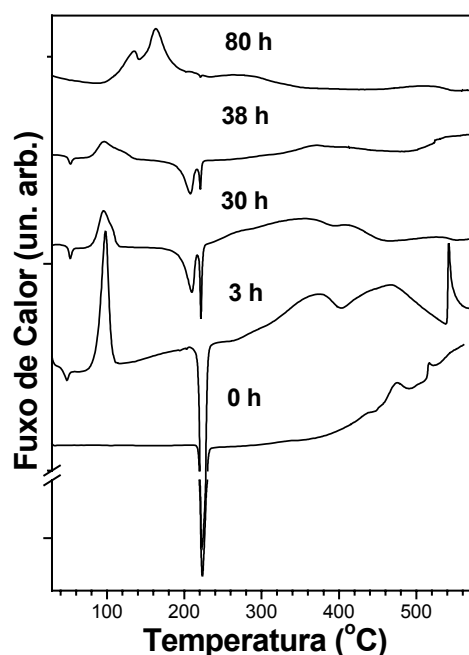
Utilizando o método de Rietveld foi possível ajustar os padrões de XRD da amostra de Co₂₅Se₇₅ após diferentes tempos de moagem. Os resultados do ajuste forneceram a quantificação das fases cristalinas nucleadas, em casos onde mais de uma fase foi detectada, além dos parâmetros de rede e densidade das fases. Estes parâmetros mostram características interessantes que ilustram bem a estabilidade das fases com o tempo de moagem. A fase CoSe₂ cúbica, por exemplo, quando foi observada representava 25% das fases cristalinas nucleadas na amostra (30 h) e seu parâmetro de rede era de 5.8297 Å, bem mais baixo que os 5.8588 Å do cristal do cartão JCPDS. Já na amostra moída 52 h quando a fase CoSe₂ cúbica é única o parâmetro de rede é 5.8477 Å, quase igual ao do cartão, ilustrando a estabilidade da fase nesta amostra. Os resultados do ajuste juntamente com a Eq.3 mostram que os tamanhos médios de cristalito das fases nucleadas diminuem com o aumento do tempo de moagem e que a dimensão destes é da ordem de nanômetros. Os valores para as fases CoSe₂ vão de 21 nm (3 h) para 12 nm (72 h) e de 10 nm (72 h) para 5 nm (80 h) para a fase CoSe.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

Os resultados DSC das amostras de Co₂₅Se₇₅ moídas (Figura 34) revelaram a existência de Se amorfo (*a*-Se) nas amostras moídas entre 3 h e 38 h, analogamente ao que foi observado para o sistema Fe₂₅Se₇₅. As curvas de DSC das amostras moídas 30 h e 38 h apresentam os picos de cristalização (97°C) e fusão do Se (220°C), uma banda larga entre 250°C e 500°C, indicando a relaxação estrutural da fase CoSe₂ e/ou Co puro, e também um pico endotérmico próximo ao pico de fusão do Se, o qual não pode ser atribuído a fusão de nenhuma das fases nucleadas cujas temperaturas de fusão são muito elevadas (>930°C) [97, 101]. Porém, existe um óxido de Se (Se₂O₅) que possuiu ponto de fusão muito próximo ao do Se [101], o qual pode ter sido formado durante a moagem. Para confirmar esta suspeita a amostra moída 80 h foi submetida a análises químicas usando fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDX). Os resultados revelaram a existência de 22.1 at.% de Fe, 16.0 at.% de O, 4.8 at.% de Cr e 2.3 at.% de Ni. Os resultados de foram aferidos por técnicas mais específicas e sensíveis como

espectroscopia de absorção atômica (AAS) - 19.1 at.% de Fe e espectroscopia de massa induzida por plasma (ICP-MS) - 3.5 at.% de Cr e 1.6 at.% de Ni. Essa quantia elevada de contaminantes já foi largamente reportada na literatura a respeito do método de MA [2, 37] e dado o longo tempo de moagem era de se esperar alguma contaminação por parte das ferramentas de moagem.

Figura 34: Curvas DSC da liga $\text{Co}_{25}\text{Se}_{75}$ como misturada (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo.

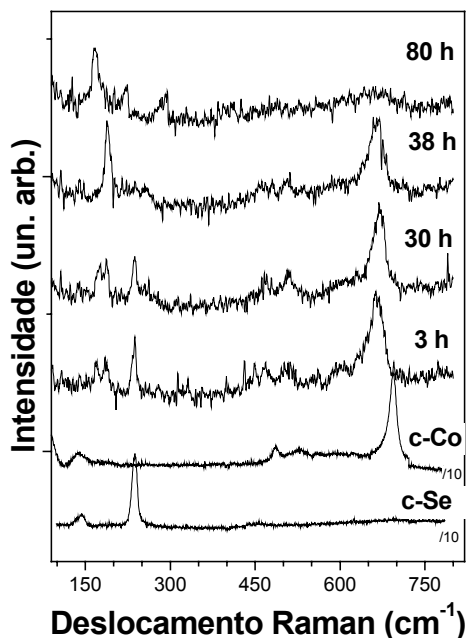


A curva DSC da amostra moída 80 h é totalmente diferente das curvas das outras amostras. A curva mostra uma banda larga entre 100°C e 360°C com três máximos (Figura 34). Os padrões de XRD desta amostra mostram apenas a fase CoSe hexagonal, cujo ponto de fusão é 1078°C [97, 101]. Logo, a banda larga vista na curva DSC pode ser atribuída a relaxação estrutural da fase CoSe. Por outro lado, um dos máximos observados nesta banda larga foi observado nas curvas DSC da liga $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$. Logo, uma vez que esta amostra apresenta contaminação de Fe, supõe-se a nucleação de uma fase amorfa Fe-Se. O espectro Mössbauer desta amostra foi obtido a temperatura ambiente e os parâmetros decorrentes de seu ajuste ($\text{IS}=0.57 \text{ mms}^{-1}$ e $\text{QS}=0.47 \text{ mms}^{-1}$) revelaram a existência de uma liga amorfa de selenita de ferro (Fe-Se-0) [116]. Isto explica o fato de a curva DSC desta amostra não apresentar o pico de fusão atribuído ao Se_2O_5 (ver Figura 34), indicando que os contaminantes provenientes das ferramentas de moagem, principalmente o Fe, aumentaram significativamente de 38 h para 80 h de moagem e sua inclusão possibilitou a nucleação de uma liga amorfa Fe-Se-O.

Medidas de espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras moídas 3 h e 30 h (Figura 35) são praticamente idênticos e mostram linhas em 162-199 cm^{-1} , 237 cm^{-1} , 300-620 cm^{-1} e 666 cm^{-1} . Algumas das linhas Raman em baixa frequência, exceto aquela localizada em

237 cm^{-1} , podem, segundo o padrão XRD da amostra moída 30 h, ser atribuídas as vibrações atômicas da fase CoSe_2 ortorrômbica, confirmando a suspeita de que a fase CoSe_2 já havia sido nucleada com 3 h de moagem. A linha 237 cm^{-1} indica que o α -Se é



composto por cadeias lineares de Se_n , porém a observação de uma banda larga em 260 cm^{-1} no espectro da amostra moída 30 h pode ser o indicio de que existam algumas unidades de Se na forma de anéis Se_8 . As linhas 162 cm^{-1} , 300-620 cm^{-1} e 666 cm^{-1} foram identificadas como sendo os modos vibracionais de uma mistura de óxidos $\text{CoO} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ [123] (mais detalhes na seção $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$).

Figura 35: Espectros Raman dos reagentes puros (c-Se e c-Co) e da liga $\text{Co}_{25}\text{Se}_{75}$ moída por diferentes períodos de tempo.

Após 38 h de moagem o espectro Raman mostra basicamente duas linhas Raman, uma em 188 cm^{-1} e outra em 666 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas a fase CoSe_2 cúbica e ao óxido de Co, respectivamente. Este espectro não apresenta mais a linha atribuída às cadeias Se_n tão intensa, indicando a diminuição da porção amorfa α -Se, em acordo com a curva DSC desta amostra. A fraca banda larga em 260 cm^{-1} ainda pode ser vista (Figura 35), indicando a possível presença de alguns anéis de Se na fase α -Se.

O espectro Raman da amostra moída 80 h é diferente dos espectros de todas as outras amostras. Este espectro possui uma linha intensa em 166 cm^{-1} e duas outras linhas em 220 cm^{-1} e 290 cm^{-1} , as quais já foram observadas em amostras de $\text{Fe}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas 62 h e 72 h e atribuídas a fônons das fases β -FeSe e Fe_7Se_8 . O padrão XRD desta amostra mostra que apenas a fase CoSe foi nucleada, porém este padrão é muito parecido com o padrão de XRD das fases β -FeSe e Fe_7Se_8 , indicando a possibilidade de amostra $\text{Co}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 80 h conter uma pequena quantidade de fases β -FeSe e/ou Fe_7Se_8 . Logo, como a linha 166 cm^{-1} é a mais intensa do espectro, esta pode ser associada vibrações atômicas da fase CoSe hexagonal, que é a fase majoritária. As medidas Raman das amostras de $\text{Co}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas mostraram que cada fase Co-Se

nucleada possui linhas Raman diferentes, possibilitando identifica-las através desta técnica espectroscópica.

b) $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$

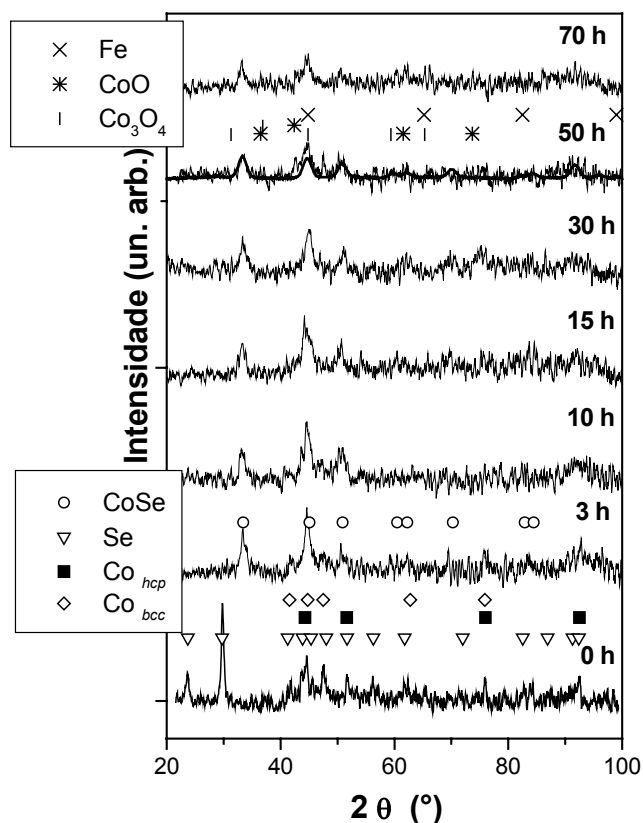
Medidas de difração de raios-X

A Figura 36 mostra os padrões XRD da mistura $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ como função do tempo de moagem. O padrão da mistura inicial (0 h) mostra os picos do Se trigonal (indicado com triângulos) e do Co com estrutura hexagonal (diamantes) e cúbica (quadrados). No padrão obtido para 3 h de moagem os picos de Se sumiram e aqueles do Co tornaram-se largos e menos intensos. Este padrão mostra claramente a nucleação de uma nova fase cristalina que foi indexada, de acordo com o cartão JCPDS nº 15-464, como sendo da fase CoSe hexagonal, com parâmetros de rede $a = 3.6315 \text{ \AA}$ e $c = 5.3011 \text{ \AA}$ e grupo espacial $P6_3/mmc$ [101, 122] (indicada com círculos na Fig. 1). Os padrões obtidos para tempos de moagem superiores (10 h – 70 h) são praticamente idênticos ao da amostra moída 3 h, indicando que não surgiram novas fases cristalinas com o decorrer da moagem. Porém, análises químicas mostraram que existem quantidades suficientes de Fe para que fossem detectadas por XRD nas amostras moídas 50 h e 70 h. Os resultados da análise química por EDX para a amostra moída 50h foram: 56.2 at.% Co, 20.5 at.% Se, 15.0 at.% O e 8.3 at.% Fe, e para a amostra moída 70 h: 48.9 at.%Co, 17.0 at.% Se, 18.5 at.%O e 15.6 at.%Fe. Vale notar que, apesar do aumento na contaminação, a razão de Co/Se permanece constante. Uma explicação plausível para isto é que o Fe encontrado possui estrutura *bcc*, a qual apresenta picos de difração (indicado com X na Figura 36) nas mesmas posições 2θ da fase CoSe, impossibilitando a identificação desse contaminante por XRD. Esta suposição e outras, concernindo à contaminação das amostras, serão reavaliadas nas seções Mössbauer e Raman. Os padrões XRD também mostraram que todos os picos de difração apresentaram alargamentos com o aumento do tempo de moagem, fato que reflete a redução do tamanho de partículas nas amostras.

A fim de confirmar a redução de tamanho de partículas, os padrões XRD foram ajustados pelo método Rietveld e os resultados aplicados na Eq.3. Com 3 h de moagem os cristalitos de CoSe apresentam tamanhos médios de 7 nm, as fases cúbica e hexagonal do Co têm valores semelhantes 8 nm e 5 nm, respectivamente. Para tempos de moagem superiores foram observadas apenas pequenas flutuações destes valores. Vale lembrar que os padrões XRD são bastante ruidosos e pouco intensos, de maneira

que apenas as fases principais foram consideradas nos ajustes. Portanto, alguns valores de tamanho médio de cristalino apresentados aqui podem ter sido subestimados.

Figura 36: Padrões de XRD da mistura $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ inicial (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. A linha sobreposta representa um dos padrões ajustados pelo método Rietveld.



A fase CoSe é responsável por 56 % das fases cristalinas ajustadas para o padrão de 3 h de moagem, diminuindo para 37 % no padrão de 15 h e voltando a aumentar para 60 % no de 60 h. Já as fases do Co apresentam mudanças sucessivas nas suas

concentrações relativas com o aumento do tempo de moagem, devido as transformações reversíveis $\epsilon \leftrightarrow \alpha$. Em condições de moagem de baixa- e média-intensidade é sabido que a fase hexagonal torna-se a fase majoritária (Huang et al [124]). A fase cúbica do Co parte de 6 % na mistura inicial (0 h), atingindo 40 % com 15 h de moagem e voltando a decair para valores residuais (< 2 %) para tempos superiores a 50 h, quando a fase hexagonal torna-se a fase majoritária com 60 % do volume ocupado pelas fases cristalinas na amostra.

A razão entre os parâmetros de rede c/a e a densidade da fase CoSe apresentou alterações interessantes com o aumento do tempo de moagem. A razão c/a diminuiu de 1.469 (3 h) para 1.448 (50 h), atingindo praticamente o valor inicial 1.470 ao fim do processo (70 h). A densidade diminuiu linearmente de 7.8 g/cm^3 (3 h) até 7.6 g/cm^3 (70 h), muito próximo do valor do cartão JCPDS (7.56 g/cm^3). Estes resultados estão diretamente relacionados com o aumento no nível de contaminação, sucessivas transições de fase e, conseqüentemente, com o aumento de tensões sob as estruturas cristalinas formadas.

Medidas de espectroscopia Mössbauer

A Figura 37 mostra os espectros Mössbauer das amostras $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ moídas 3 h, 15 h e 70 h. Os dois primeiros não apresentaram nenhuma evidência de Fe residual, mas o terceiro espectro (70 h) mostra claramente um sexteto magneticamente ordenado e, pelo menos, outros dois dubletos paramagnéticos.

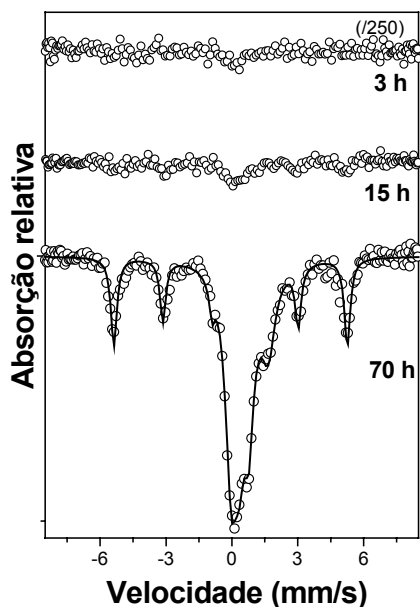


Figura 37: Espectros Mössbauer experimentais (símbolos) e ajustado (linha) da amostra $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ em função do tempo de moagem.

Os parâmetros do sexteto são compatíveis com $\alpha\text{-Fe}$ e correspondem a 30 % da área de absorção relativa do espectro. Os parâmetros hiperfinos dos dubletos propostos correspondem a complexos contendo Fe(II) alto-spin e Fe(III), resultantes da interação com Co não-reagido, O e, talvez até, Se. É difícil ser mais específico a respeito da natureza exata das componentes paramagnéticas, mas é claro que os parâmetros hiperfinos não correspondem aqueles relatados para filmes de óxido de Fe-Co [125], CoFe_2O_4 [126, 127], Co_2Fe ou CoSe_2 [128], nem tão pouco a selenita amorfa Fe-Se-O [116]. Estes resultados estão em total acordo com as análises químicas e mostram que a contaminação é relevante apenas para tempos de moagem estendidos (> 50 h).

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

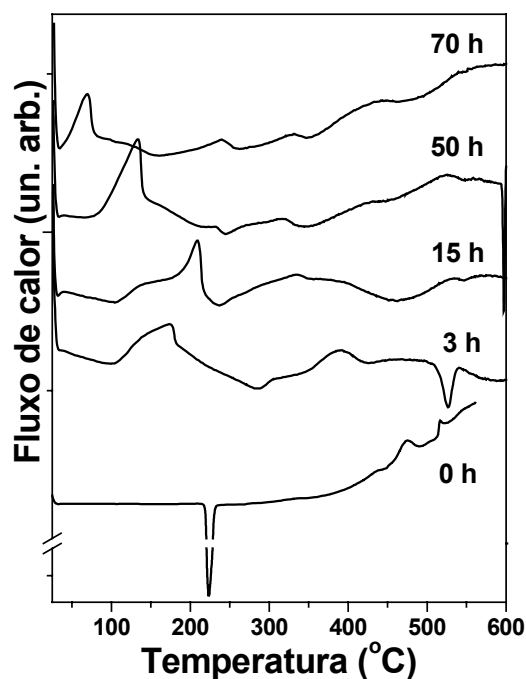
A Figura 38 mostra as curvas DSC da mistura $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ em função do tempo de moagem. A mistura inicial (0 h) apresentou o pico endotérmico da fusão do Se trigonal e algumas reações exotérmicas para temperaturas superiores a 400 °C que, baseados no diagrama de fases e no padrão XRD da amostra, foram atribuídos a transformação reversível $\epsilon \leftrightarrow \alpha$ do Co, relaxação estrutural e crescimento de grãos (aumento na linha de base).

A curva da amostra moída por 3 h não mostra nenhum traço de Se trigonal, mas apresenta duas bandas exotérmicas bastante largas localizadas em 170 °C e 390 °C, e um pico endotérmico em 525 °C. Considerando que o padrão XRD dessa amostra mostrou a nucleação de uma nova fase cristalina, a primeira banda exotérmica pode ser

associada com a eliminação de defeitos e relaxação estrutural da fase CoSe. A segunda banda, estaria associada com efeitos de mesma natureza para as fases do Co. A diminuição na temperatura e alargamento desta banda exotérmica estão associados ao aumento na energia livre (armazenada nas componentes interfaciais) devido ao aumento na concentração de defeitos e superfícies livres decorrentes da redução do tamanho de partículas com a moagem. O pico endotérmico não pode ser identificado como a fusão de nenhuma das fases cristalinas mencionadas (Tabela 6).

Figura 38: Curvas DSC da mistura $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ inicial (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo.

Após 15 h de moagem a curva DSC apresenta características semelhantes às destacadas para a amostra moída 3 h. Porém, a primeira banda exotérmica foi deslocada para temperaturas mais altas e a variação de entalpia aumentou em 3 Jg^{-1} . Este resultado está em acordo com os resultados XRD que apresentam um mínimo em concentração da fase CoSe para essa amostra, sugerindo a existência de mais defeitos. A segunda banda exotérmica foi deslocada para temperaturas menores.



Para tempos de moagem superiores (50 h e 70 h) foram observadas mudanças importantes nas curvas DSC. Entretanto, pelo menos duas reações podem ser reconhecidas, a primeira banda exotérmica apresenta agora um deslocamento para temperaturas menores e sua variação de entalpia atingiu seu valor máximo (18 Jg^{-1} com 50 h de moagem). Curiosamente a variação de entalpia passou ao seu menor valor em seguida, com 70 h de moagem, mantendo a tendência de redução na temperatura. Estes resultados refletem o aumento na concentração de defeitos e de contaminantes nas amostras para tempos de moagem estendidos, em acordo com as observações feitas por espectroscopia Mössbauer. As mudanças nas bandas exotérmicas referentes à relaxação estrutural das fases do Co também decorrem das mudanças do ambiente químico.

Medidas de espectroscopia Raman

A Figura 39 mostra os espectros Raman para os elementos puros (c-Se e c-Co) e da mistura destes na proporção $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ como função do tempo de moagem. A Tabela 7 mostra todos os parâmetros Raman obtidos através do ajustes destes espectros usando funções de Lorentz.

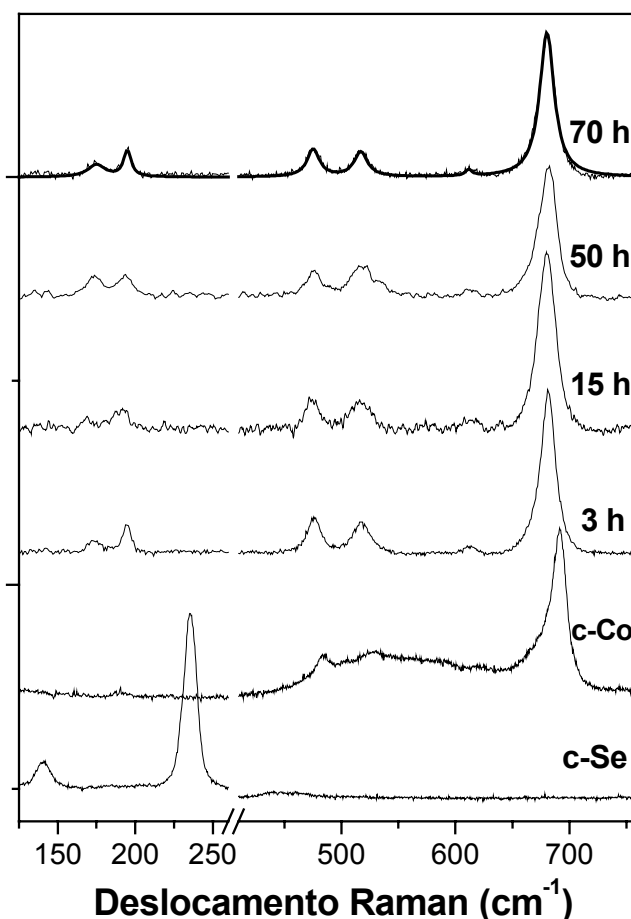


Figura 39: Espectros Raman dos elementos Se e Co puros e da mistura $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$ moída por diferentes períodos de tempo.

O espectro c-Se mostra três linhas Raman (140 cm^{-1} , 234 cm^{-1} e 237 cm^{-1}) associadas com as vibrações das cadeias lineares de Se_n [103, 129]. O espectro c-Co mostra uma linha Raman pouco intensa em 190 cm^{-1} , uma banda que possui pelo menos outras duas componentes (localizadas em 485 cm^{-1} e 525 cm^{-1}) e uma linha bastante intensa em 690 cm^{-1} . A observação destas linhas para o Co foi surpreendente, pois severas limitações são impostas à

observação de espectros Raman de metais que muitas vezes (dependendo da configuração estrutural) nem mesmo possuem modos Raman-ativos. Logo, como as análises químicas relataram a presença de O nas amostras moídas, as intensas linhas Raman da amostra c-Co foram comparadas com aquelas de uma mistura de óxidos $\text{CoO} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ [123]. As semelhanças são incontestáveis, o que leva a constatação que o Co em pó, adquirido comercialmente (Vetec, 99.7%, partículas $< 10\mu\text{m}$), já continha consideráveis quantidades de óxido mesmo antes de ser moído. Uma análise química foi feita na amostra c-Co e foram detectados 7.0 at.% O. Os picos de difração XRD dos óxidos foram anexados a Figura 39 e somente o mais intenso dos picos da fase CoO pode ser identificado nos padrões das amostras moídas 50 h e 70 h, fato que inviabilizou

sua inclusão nos ajustes dos padrões XRD. Apesar dos estudos apresentados nessa tese terem sido realizados com substâncias de alta pureza a contaminação de partículas ultrafinas tem sido largamente relatado na literatura [130, 131].

Amostra		Se _n			CoO·Co ₃ O ₄				
		E'	E''	A ₁	1	2	3	4	5
c-Se	ω	140.6	233.8	237.5	—	—	—	—	—
	Γ	9.1	7.4	5.6	—	—	—	—	—
	I/I _{A1}	0.26	1.30	1.00	—	—	—	—	—
c-Co	ω	—	—	—	190.7	483.7	526.9	678.0	691.5
	Γ	—	—	—	9.5	9.5	16.3	23.7	12.2
	I/I ₅	—	—	—	0.03	0.10	0.05	0.23	1.00
Co ₇₅ Se ₂₅			CoSe						
3 h	ω		173.5		194.6	476.0	517.6	612.2	681.1
	Γ		12.1		6.1	12.9	15.8	6.1	14.5
	I/I ₄		0.07		0.17	0.21	0.19	0.03	1.00
15 h	ω		168.6		190.4	474.3	516.4	616.2	680.0
	Γ		6.5		11.7	13.0	15.8	8.4	16.3
	I/I ₅		0.05		0.12	0.18	0.16	0.05	1.00
50 h	ω		173.5		193.6	475.6	518.5	611.3	681.0
	Γ		12.5		11.2	14.2	23.8	6.0	17.0
	I/I ₅		0.15		0.15	0.18	0.22	0.05	1.00
70 h	ω		174.9		194.9	475.3	517.0	611.6	680.2
	Γ		15.5		6.0	13.1	14.1	6.7	15.6
	I/I ₄		0.08		0.18	0.19	0.17	0.04	1.00

Tabela 7: Parâmetros Raman para elementos de partida (c-Se e c-Co) e amostras Co₇₅Se₂₅ em função do tempo de moagem: frequência Raman (ω) e largura de linha (Γ) medidas em cm⁻¹ e intensidades relativas (I/I_n).

Os espectros Raman das amostras após a moagem tornaram-se muito ruidosos, todas as linhas do c-Se desapareceram e surgiu uma linha em 173 cm⁻¹ relacionada com as vibrações fase CoSe hexagonal, em total acordo com os resultados XRD e DSC. A linha Raman da fase CoSe também foi observada para a mistura Co₂₅Se₇₅ (em 166 cm⁻¹) e as diferenças nas posições estão relacionadas com as diferentes condições de tensão das amostras. As linhas do óxido foram observadas para todas amostras. Com 3 h de moagem a linha mais intensa foi deslocada para valores 10 cm⁻¹ menores em relação à linha do c-Co e a banda larga não foi mais observada. Este deslocamento indica que as partículas de óxido estão sob condições de alto tensão.

O espectro referente a 15 h de moagem mostra as mesmas linhas que o de 3 h, as quais apresentam alargamento e ligeiro deslocamento para valores menores. Uma das linhas Raman do óxido gera uma interferência importante na linha da fase CoSe e os parâmetros desta última deixaram claro que ocorreram mudanças no seu ambiente químico com o aumento do tempo de moagem.

O espectro Raman da amostra moída 50 h mostrou as mesmas linhas vistas para tempos de moagem inferiores e nenhuma outra linha Raman, como por exemplo os modos das fase Fe-Se [115], foram observados. Novamente deslocamentos e alargamentos de linha foram constatados e refletem a constante alteração do ambiente químico e condições de tensão das fases CoSe e óxido-Co, como sugeriram os resultados Mössbauer e de análise química. As mudanças de tensão da fase CoSe estão em acordo com as variações da razão *c/a* observadas com o ajuste do padrão XRD. Todas alterações estruturais impostas às amostras moídas foram atribuídas ao aumento nos níveis de contaminação proveniente do meio de moagem (ferramentas/atmosfera), como mostraram as análises químicas.

O espectro da amostra moída 70 h mostrou-se pior resolvido que os anteriores, provavelmente devido à alta concentração de Fe, bem como devido à formação de outras duas ligas de Fe, como mostrado na seção Mössbauer.

IV.1.3 Sistema Ni-Se

O diagrama de fases do sistema Ni-Se [87] (Figura 40) mostra que existem três compostos estáveis e homogêneos, NiSe, Ni₃Se₂ e NiSe₂.

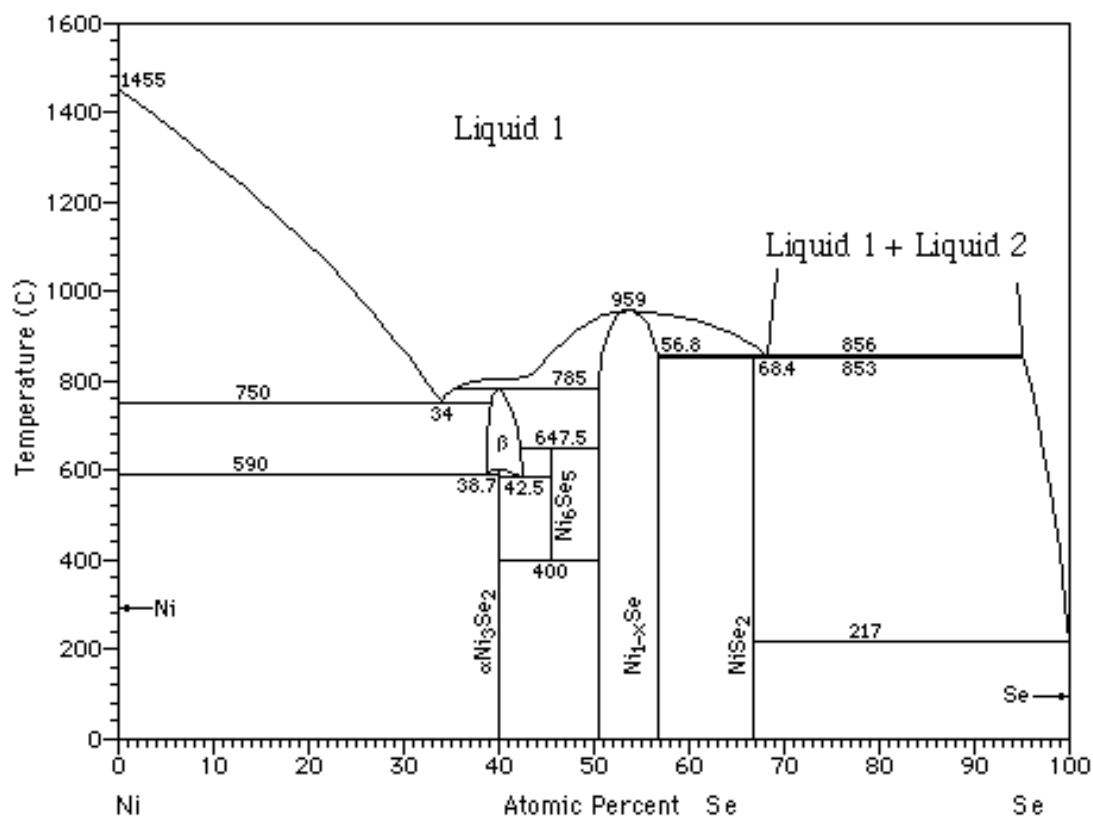


Figura 40: Diagrama de fases possíveis ao sistema Ni-Se por técnicas baseadas em fusão.

Outros compostos têm sido propostos, como Ni_2Se_3 , Ni_2Se e Ni_3Se_4 , mas a existência destes ainda não foi ratificada. O composto NiSe_2 possui estrutura pirita (C2), com $a=5.960 \text{ \AA}$. O composto NiSe é encontrado em duas modificações cristalinas, uma isotípica com a estrutura NiAs (B8), com parâmetros de rede $a=3.670 \text{ \AA}$ e $c=5.340 \text{ \AA}$; e outra isotípica com a estrutura romboédrica (B13) milerita, com $a=9.860 \text{ \AA}$ e $c=3.190 \text{ \AA}$. Já o composto Ni_3Se_2 é encontrado com a estrutura trigonal e eixo de simetria romboédrico, cujo parâmetro de rede é $a=4.240 \text{ \AA}$ [100, 101].

A tabela 8 mostra os dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Ni-Se e algumas de suas propriedades físicas relevantes para os estudos aqui apresentados.

<i>Fase</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede (Å)</i>	<i>Sítios ocupados / multiplicidade</i>	<i>Cód./Ref.</i>	<i>T_f(°C)</i>
<i>NiSe₂</i>	Pa3	$a=5.9604$	Ni (0, 0, 0)/4a. Se (0.384, 0.384, 0.384)/8c	11552/JCPDS, TAPP	850
<i>Ni₃Se₂</i>	R32R (R32)	$a=4.24$ ($a=6.029$) ($c=7.249$)	Ni (1/2, 1/4, -0.25)/3e Se (1/4, 1/4, 1/4)/2c	27093/ICSD, (TAPP)	T _{transf} 600

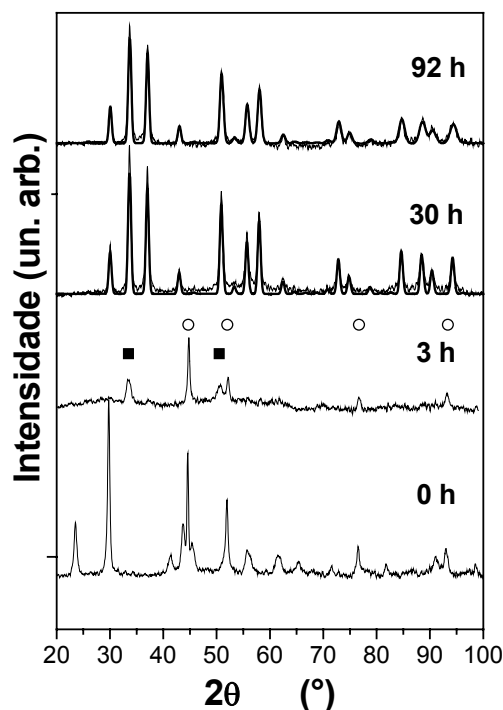
Tabela 8: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Ni-Se e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).

a) $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$

Medidas de difração de raios-X

A Figura 41 mostra os padrões de XRD da mistura $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ antes (0 h) e após a moagem por diferentes períodos de tempo. a partir desta série de difratogramas pode-se observar a formação de uma nova fase cristalina com apenas algumas horas de moagem. Para tempos de moagem prolongados (92 h) a decomposição/transformação dessa nova fase não foi observada, aferindo sua estabilidade perante o processo de SM.

Figura 41: Padrões de XRD da mistura $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ inicial (0 h) e moída por diferentes períodos de tempo. As linhas sobrepostas representam os padrões ajustados pelo método Rietveld. Os símbolos representam as fases: ○ Ni e ■ NiSe_2 .



O difratograma da amostra moída 3 h mostra os picos do Ni não-reagido (veja círculos na Figura 41), mas não os picos do Se trigonal, indicando a amorfização (de Lima *et al* [102]) e/ou consumo do Se trigonal fase com a moagem. Outros dois picos, observados em $2\theta \approx 33^\circ$ e 50° (ver quadrados na Figura 41), estão relacionados com a nucleação da liga Ni-Se, a qual não pode ser indexada neste estágio do processo.

Os padrões XRD das amostras moídas por 10 h até 92 h são semelhantes entre si e ligeiramente diferentes daquele observado para a amostra moída 3 h. Eles apresentam os picos mais intensos em $2\theta \approx 33^\circ$ e 50° sugerindo que a fase responsável por estes picos é a mesma observada com 3 h de moagem. A indexação da fase foi feita segundo o cartão JCPDS n° 8-423 da fase cúbica NiSe₂ com grupo espacial Pa3 (pirita) e parâmetro de rede $a=5.9604 \text{ \AA}$.

É interessante notar que a concentração de Ni na fase identificada é maior que aquela da mistura inicial. A formação da fase rica em Ni se deve a presença de Se amorfo e/ou contaminantes e/ou a flutuações locais da densidade atômica. Estas sugestões são discutidas em detalhe nas seções TEM e DSC a seguir.

Os difratogramas das amostras moídas foram ajustados usando o método Rietveld. Para isso foram usados os parâmetros cristalográficos da fase cúbica NiSe₂ fornecidos no banco de dados TAPP [101]. Os melhores ajustes foram obtidos considerando parâmetros de rede $a = 5.9507 \text{ \AA}$ (30 h) e $a = 5.9437 \text{ \AA}$ (92 h), mostrando a redução dos parâmetros de rede com o aumento do tempo de moagem.

Os resultados do ajuste também foram úteis no cálculo dos tamanhos médios dos cristalitos (L) de cada uma das amostras usando a Eq.3. Os valores obtidos foram $L = 160 \text{ \AA}$ (10 h) e 130 \AA (92 h). Estes números sugerem que a redução de tamanho de cristalito se dá logo nas primeiras horas de moagem, diminuindo discretamente até atingir tempos estendidos de moagem (92 h).

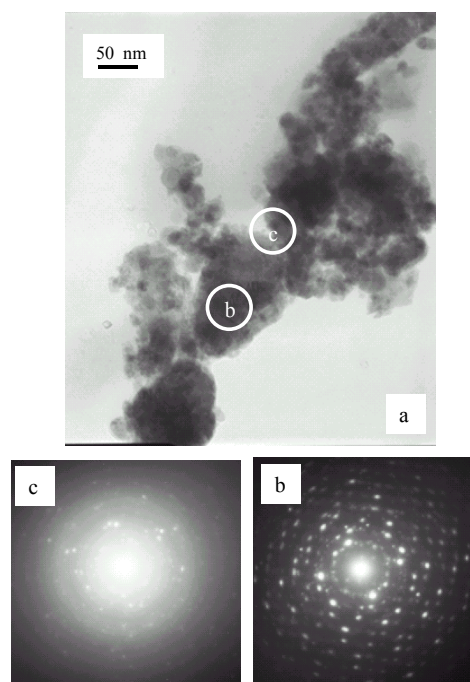
Medidas de microscopia eletrônica de transmissão

A fim de confirmar o tamanho médio das partículas, a existência de componentes amorfas e flutuações locais de concentração atômica, medidas de microscopia eletrônica de transmissão da amostra moída 92 h foram realizadas. Os resultados mostram que o produto final da moagem é basicamente formado por aglomerados de partículas nanométricas, os quais possuem boa cristalinidade com pequenas concentrações de contaminantes na região central, enquanto que as regiões

externas parecem ser amorfas e conter altos índices de contaminação. A Figura 42 mostra a imagem de TEM da amostra moída 92 h onde aparecem partículas com formato de discos chatos extremamente aglomeradas. As partículas possuem tamanhos entre 10 nm e 40 nm, oferecendo, numa aproximação grosseira, um tamanho médio de cristalito da ordem de 25 nm. É interessante notar que este valor é ligeiramente maior que os 13 nm propostos através das medidas XRD, indicando que os tamanhos foram subdimensionados, provavelmente devido às dificuldades em separar as contribuições relacionadas com o tamanho de cristalito e microdeformação na determinação do alargamento dos picos de difração, sem contar as contribuições de alargamento de linha instrumental. A baixa contagem estatística das micrografias TEM também pode ser apontada como fonte de erro na estimativa do tamanho de partículas.

Figura 42: Micrografia TEM da amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h e dois difratogramas de elétrons – SAED (b, c) medidos nas áreas assinaladas.

As análises microestruturais feitas por difração de elétrons em área selecionada (SAED) – ver os difratogramas mostrados nas Figuras 42b e 42c – mostraram que a fase NiSe_2 formada é policristalina, possuindo boa cristalinidade na região central dos aglomerados e caráter amorfo nas regiões de contorno dos aglomerados. Além disso, flutuações da concentração atômica local foram diagnosticadas por microanálises química usando fluorescência de raios-X dispersivo (EDX). Os resultados mostraram regiões contendo desde de 2.4 at.% Fe até 20.5 at.% Fe nas superfícies dos aglomerados, e as razões Ni:Se foram de 1.0:3.1 na superfície e 1.0:2.9 no centro. É interessante mencionar que o espectro Mössbauer dessa amostra (92 h), acumulado até 7×10^6 contagens por canal, mostrou a presença de pequenas quantidades de magnetita (Fe_3O_4) de baixa cristalinidade. Portanto, a presença de Fe, O e Se amorfo parecem ser os agentes de nucleação/estabilização da fase NiSe_2 .



Medidas de calorimetria diferencial de varredura

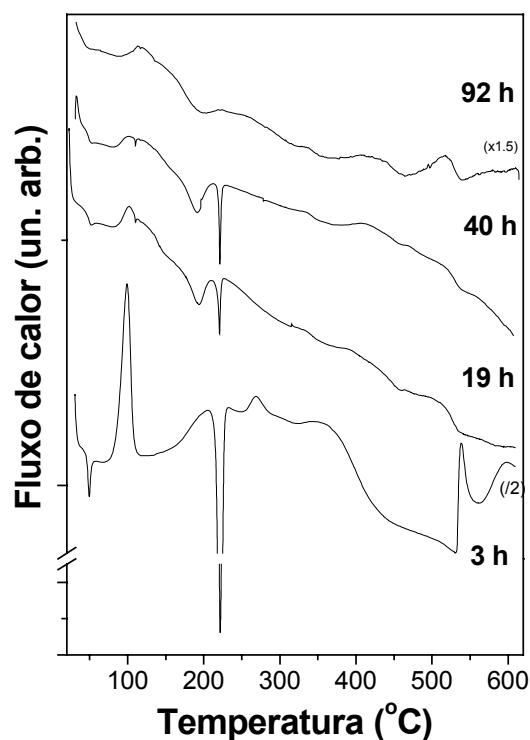
A Figura 43 mostra as curvas DSC (com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) da mistura $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ como função do tempo de moagem. Após 3 h de moagem a curva DSC mostra os sinais característicos da transição vítrea ($46\text{ }^{\circ}\text{C}$) e cristalização do Se amorfo ($97\text{ }^{\circ}\text{C}$) seguidos da fusão do Se trigonal ($T_f = 222\text{ }^{\circ}\text{C}$). A variação de entalpia durante a cristalização do Se amorfo foi de 29.0 J.g^{-1} . Duas outras bandas exotérmicas podem ser vistas entre $150\text{ }^{\circ}\text{C} — 440\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $520\text{ }^{\circ}\text{C} — 620\text{ }^{\circ}\text{C}$, as quais apresentam duas componentes parcialmente separadas. Estas bandas podem ser atribuídas a relaxação estrutural/eliminação de defeitos das fases Ni-(não reagido) e NiSe_2 . Apesar da fase NiSe_2 aparentar não estar completamente formada com 3 h de moagem, o espectro Raman desta amostra mostrará que esta já existe em quantidade suficiente para fundamentar a interpretação da curva DSC dessa amostra.

Para tempos de moagem entre 19 h e 40 h as curvas DSC mostram-se semelhantes entre si e também a aquela observada para 3 h de moagem. É notório que o pico de cristalização do Se amorfo apresenta importantes modificações com o aumento do tempo de moagem. A variação de entalpia foi calculada e os valores: 5.6 J.g^{-1} (19 h) e 2.7 J.g^{-1} (40 h), indicam uma redução na quantidade de Se amorfo com o aumento do tempo de moagem. Um novo pico endotérmico, muito próximo aquele da fusão do Se, foi observado para as amostras moídas por tempos estendidos. De acordo com os resultados XRD só existe uma fase cristalina nestas amostras, a NiSe_2 , cujo ponto de fusão supera os $853\text{ }^{\circ}\text{C}$ [97, 101]. Logo, o pico endotérmico não pode ser atribuído a fusão da fase NiSe_2 . Uma vez que análises químicas mostraram presença de O nas amostras moídas por tempos estendidos, a presença de compostos SeO_2 , SeO_3 e Se_2O_5 foi cogitada, pois apresentam temperaturas de fusão $316\text{ }^{\circ}\text{C}$, $394\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $224\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente [101]. Portanto, o pico endotérmico em $\pm 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi atribuído ao óxido Se_2O_5 , indicando que o Se se liga com o contaminante proveniente da atmosfera de moagem com o avanço do processo de SM.

As bandas largas exotérmicas observadas para 3 h de moagem não foram reproduzidas nas curvas das amostras moídas por mais tempo, porém as reações observadas entre $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ pareceram estar relacionadas com as relaxações estruturais/eliminação de defeitos da fase NiSe_2 . As variações de entalpia calculadas para essas reações foram 9.2 J.g^{-1} (19 h) e 15.5 J.g^{-1} (40 h) indicando um aumento na desordem estrutural com o tempo de moagem.

A curva DSC da amostra moída 92 h é ligeiramente diferente das anteriores. Ela mostra uma reação exotérmica larga centrada em aproximadamente 100 °C que, apesar de estar na região de cristalização do Se amorfo, não pode ser atribuída a este efeito por conta da ausência do pico de fusão do Se trigonal. Vale ressaltar que este pico também foi observado para a amostra Fe₂₅Se₇₅ moída por longos períodos de tempo (ver Figura 29). Isto sugere a possível nucleação de uma liga Fe-Se amorfa, fato discutido em detalhe na seção Raman. O alargamento do pico referente à fusão do Se₂O₅ indica mudanças substanciais no ambiente químico deste, podendo estar disperso na estrutura pirita e/ou se decompondo devido as constantes fraturas impostas pela SM. Novamente a banda exotérmica localizada entre 350 °C e 540 °C foi atribuída a relaxação estrutural/eliminação de defeitos, porém a variação de entalpia desta reação apresentou seu menor valor 2.2 J.g⁻¹, sugerindo a estabilização da fase NiSe₂. Até o presente momento a melhor explicação por essa estabilidade é a presença de Se não-reagido nas componentes interfaciais, ora na forma de Se amorfo, ora ligado a contaminantes.

Figura 43: Curvas DSC da mistura Ni₂₅Se₇₅ moída por diferentes períodos de tempo.



Medidas de XAS em função da pressão

Com a intenção de testar a estabilidade da fase NiSe₂ a pressões tão altas quanto 19 GPa, medidas XAS (na borda K-Ni) da amostra Ni₂₅Se₇₅ moída 92 h em função da pressão foram realizadas. A Figura 44 mostra os espectros XAS coletados em quatro pressões representativas, divididos em duas regiões: XANES e EXAFS. O tratamento de dados foi feito seguindo os procedimentos descritos no ANEXOII. Esta figura mostra que um bom intervalo espectral foi alcançado durante as medidas, cerca de 800 eV a partir da borda K do Ni. A região XANES não apresenta modificações

importantes no intervalo de pressões testado, indicando a boa estabilidade da estrutura pirita em médias distâncias (~ 15 Å) a partir do absorvedor.

Os valores de borda obtidos para a amostra moída são coerentes com aquele do Ni metálico, indicando que não existem níveis eletrônicos com energias inferiores a aquela do Ni na forma metálica. Na região EXAFS as modificações com pressão incluem deslocamento de fase e aumento de amplitude de sinal. Nenhum efeito drástico

pode ser observado nessa região com pressões de até 19 GPa, de maneira que transições de fase (ao menos daquelas contendo Ni) não foram observadas. Isto não implica que outras fases do sistema não transicionem, como é mostrado na seção Raman a seguir.

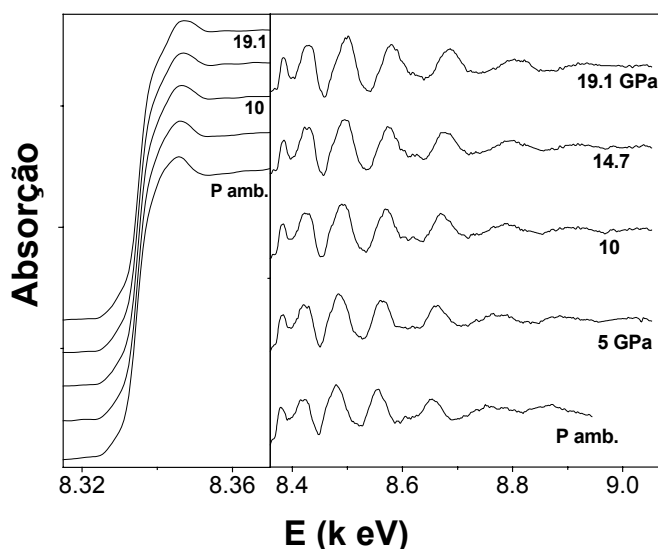


Figura 44: Espectros XAS da mistura $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92h em função da pressão.

Com o tratamento de dados da região EXAFS, através de funções transformadas de Fourier da mesma, os efeitos da pressão sob as propriedades estruturais da fase

começam a ficar mais claras. A Figura 45 mostra as funções de distribuição radial TF como função da pressão aplicada. Nesta o deslocamento do pico principal para distâncias menores, bem como sua amplificação com aumento da pressão ficam bastante evidentes.

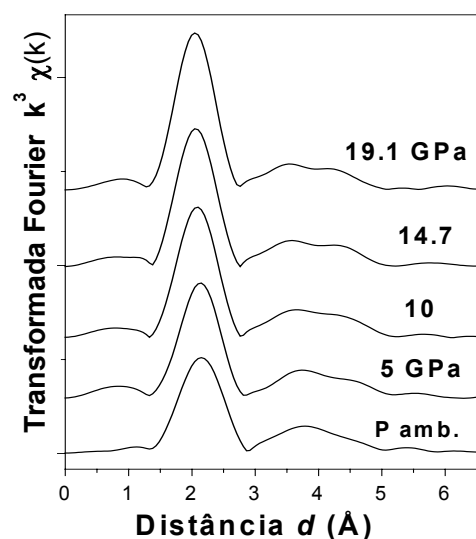
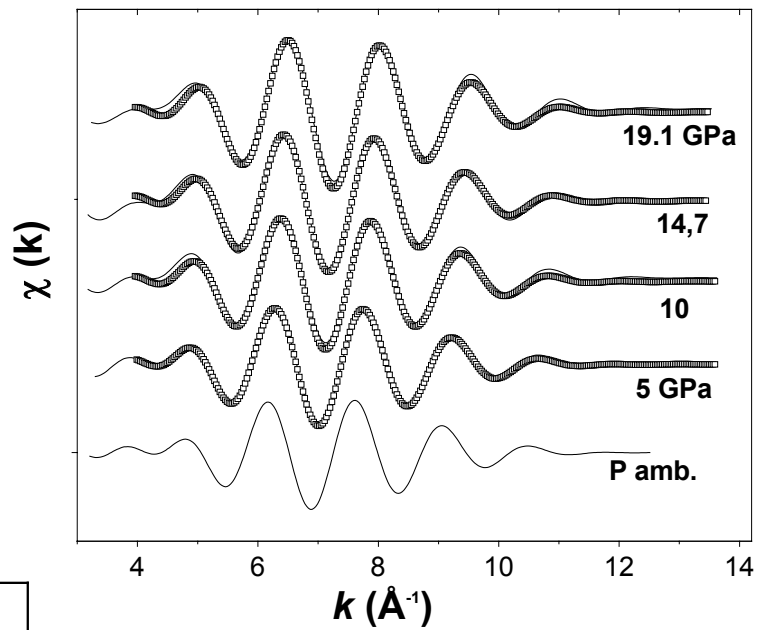


Figura 45: Funções Transformadas de Fourier, $\text{FT}(d)$, em função da pressão para a amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h.

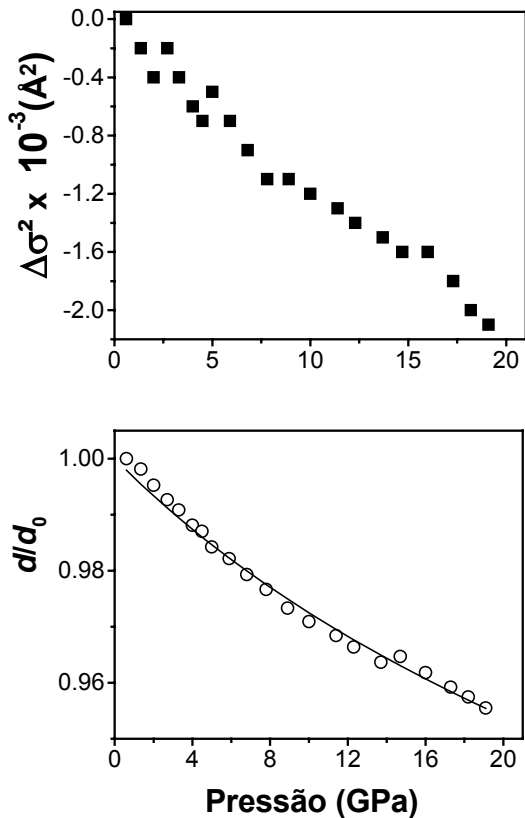
Aplicando a transformada de Fourier inversa, porém agora selecionando somente a contribuição de primeiros vizinhos, o sinal EXAFS filtrado, $\chi(k)$, foi obtido. A Figura

46 mostra os sinais $\chi(k)$ como função da pressão. O ajuste desses espectros, representada por símbolos na Figura 46, foi realizada usando o programa CDXAS [111]. As funções de deslocamento de fase e amplitude usadas no ajuste foram extraídas do espectro a condições ambiente e as informações sobre ordem de curto alcance da fase NiSe₂ pirita (número de coordenação $N = 6$ e distância interatômica média $d = 2.48$ Å), obtidas através dos dados cristalográficos da mesma [100, 101]. Os ajustes foram realizados fixando o N e os parâmetros eletrônicos. Dos resultados resultam a variação da distância interatômica média (d) e do fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) em função da pressão, mostrados na Figura 47.

Figura 46: Funções EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais e ajustadas (símbolos) em função da pressão para a amostra Ni₂₅Se₇₅ moída 92 h.



A Figura 47 mostra



o fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) com pressão. Este fator ($\Delta\sigma^2$) diminui com o aumento da pressão, indicando o maior ordenamento da estrutura local da fase pirita com pressão. Portanto, este fato descarta uma possível transição da fase pirita para a fase marcassita ou para seu polítipo, que são mais desordenadas que a fase pirita [132].

Figura 47: Variação do fator pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) e da distância interatômica relativa (d/d_0) em função da pressão para a amostra Ni₂₅Se₇₅ moída 92 h.

A Figura 47 mostra a variação relativa da distância interatômica (d/d_0), com relação aos primeiros vizinhos do absorvedor na liga NiSe₂ nanocristalina, como função da pressão. Foi observada uma redução de aproximadamente 5.5 % na distância interatômica média quando a pressão alcançou 19.1 GPa. Usando a equação de Murnaghan (Eq.18) é possível calcular o inverso da compressibilidade linear (B_{Lo}) e sua derivada relativa à pressão (B_L'). Os valores obtidos para a liga NiSe₂ produzida por SM foram $B_{Lo} = 95$ GPa e $B_L' = 5$. O valor de B_{Lo} é menor que aquele observado para a liga FeSe₂ marcassita produzida pela mesma técnica ($B_{Lo} = 196.4$ GPa fixando $B_L' = 5.5$). Vale ressaltar que o módulo Bulk para o Ni é 10% maior que para o Fe. Entretanto, os parâmetros B_{Lo} observados para as ligas de selenetos produzidas por SM, com a simples substituição dos cátions metálicos, não seguem a mesma tendência que os elementos puros. Uma boa explicação para este fato é que estruturas pirita são mais compressíveis que as marcassitas, como observado para os sulfetos [113].

Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão

A estrutura pirita $Pa\bar{3}$ (T_h^6) tem cinco modos Raman ativos. É interessante ressaltar que, devido a sua localização no centro de inversão estrutural, os átomos de Ni não contribuem com o padrão vibracional da estrutura pirita, o qual representa tão somente as vibrações relacionadas aos íons chalcogênicos (dímeros) [133]. Este fato implica que o espectro Raman é extremamente sensível ao ambiente químico e ordem estrutural destes íons. Os modos Raman ativos podem ser classificados de acordo com a simetria do movimento dos átomos (vibrações). Na estrutura pirita os modos A_g e T_g correspondem às vibrações distensivas (*stretching*) em fase e em contra-fase, respectivamente. Existem outros dois modos T_g e um E_g associados com as librações (*librations*) dos íons.

No caso específico da fase NiSe₂ pirita um artigo publicado recentemente foi o pioneiro no registro do espectro Raman desta fase em filmes finos produzidos por selenização de filmes de Ni [133] e também no estudo dos efeitos causados pela substituição dos íons de Se por íons de S. Os autores reportaram tamanhos de partículas entre 500-1000 Å e algumas texturas das superfícies das amostras foram apresentadas. Eles também mostraram que as vibrações distensivas em fase (214 cm⁻¹) são responsáveis pelos sinais mais intensos do espectro Raman da fase NiSe₂, seguidos pelos sinais das vibrações distensivas em contra-fase (243.3 cm⁻¹) e pelos modos de

libração (151.9 cm^{-1}) T_g e E_g (170.2 cm^{-1}), respectivamente. Entretanto, curiosamente os autores omitiram a existência de um sinal bastante pronunciado, em 250 cm^{-1} , na forma de um ombro da linha centrada em 243.3 cm^{-1} .

A Figura 48 a seguir mostra que os espectros Raman das amostras $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas entre 3 h e 92 h apresentam as mesmas características do espectro da fase pirita NiSe_2 descrita na Ref. [133], inclusive o sinal em 250 cm^{-1} . Os modos da fase NiSe_2 permaneceram como as únicas linhas Raman ativas detectadas nas amostras moídas desde 3 h até 92 h. Estes resultados estão em total acordo com os resultados XRD, confirmando a rápida formação (3 h de moagem) e estabilidade da fase NiSe_2 . Infelizmente, as questões sobre o Se excedente não foram elucidadas com as medidas Raman em condições normais, pois os modos do Se se encontram na mesma região espectral dos modos da fase NiSe_2 pirita.

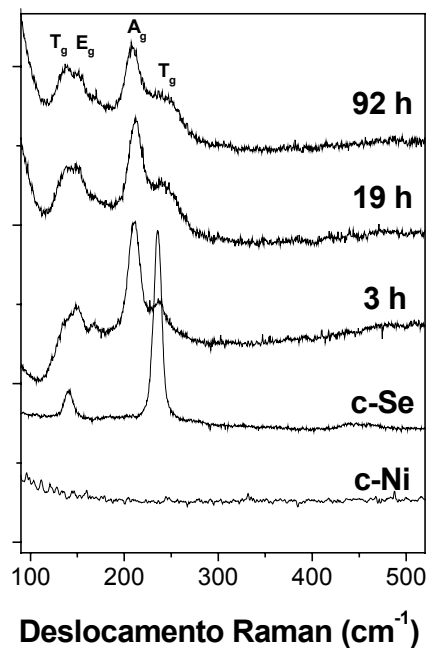


Figura 48: Espectros Raman (em condições normais de pressão e temperatura) dos elementos Se e Ni puros e das amostras $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas.

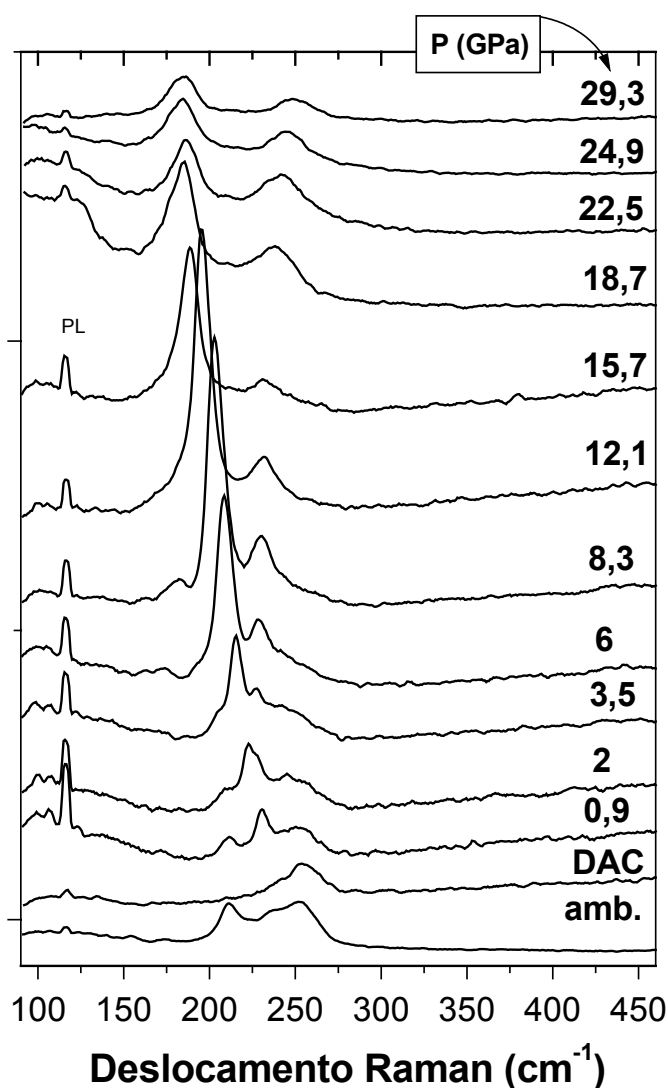
O Se massivo (*bulk*) apresenta cinco transições de fase induzidas por pressão. A sequência de transformação com aumento da pressão é: hexagonal \rightarrow monoclinica(I) \rightarrow monoclinica(II) \rightarrow ortorrômbica \rightarrow romboédrica e cúbica em 14, 23, 28, 60 e 140 GPa, respectivamente [134-136]. Em um estudo relatando experimentos de energia dispersiva e Raman [135], as transições de fase do Se na forma nanocristalina mostraram um comportamento mais complexo que aquele da amostra massiva, no que diz respeito ao número de transições e pressão onde as transições de fase ocorrem. Os autores atribuíram estes efeitos a instabilidade estrutural das fases nanocristalinas. Portanto, seguir a cena de transições de fase do Se com pressão através de medidas Raman parece ser uma excelente alternativa para desvendar a (in) existência de Se não-reagido nas amostras de $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas, bem como, determinar sua estrutura e escala dimensional (tamanho de partículas).

A Figura 49 mostra os espectros Raman da amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h em função da pressão. A linha plasma do laser é indicada com *PL* nesta figura e foi muito útil na aferição da posição das linhas Raman. O primeiro espectro, de baixo para cima, foi obtido a partir de uma cota da amostra ainda fora da célula diamante (DAC) e, curiosamente, este não foi completamente reproduzido quando outra cota de amostra foi colocada na célula DAC (sem meio transmissor de pressão). Felizmente, após o carregamento da célula com o meio transmissor de argônio (0.9 GPa) os perfis Raman da amostra voltaram a ser observados.

O espectro a 0.9 GPa mostra os modos A_g e T_g referentes às vibrações distensivas dos íons em fase e contra-fase, respectivamente. Entretanto, os modos associados com as librações dos íons não foram detectados devido à baixa intensidade dos mesmos. Um ligeiro aumento na intensidade de uma das linhas (localizada em aproximadamente 230 cm^{-1}) foi observado. Apesar desta linha aparentemente já estar presente no espectro a condições normais, esta será chamada como “linha nova” a seguir.

Figura 49: Espectros Raman da amostras $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h em função da pressão e a temperatura ambiente.

Comparando a frequência Raman da “linha nova” com a do modo A_1 decorrente da expansão das cadeias helicoidais do Se, pode-se concluir que esta “nova linha” se deve à existência de Se não-reagido na amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h. Além disso, o



comportamento desta “nova linha” com aumento da pressão é idêntico aquele proposto para o Se na forma nanocristalina (nc-Se). Considerando que os resultados XRD e DSC não comprovam a existência de Se amorfo ou cristalino, a explicação mais provável para observação desta “nova linha” é a existência de pequenos nanocristais de Se dispersos na componente interfacial dos cristalitos de NiSe_2 e/ou a nucleação/aglomeração de nanocristais de Se a partir de átomos de Se dispersos na componente interfacial por foto-indução, em decorrência do uso do laser durante as medidas Raman.

Com o aumento da pressão as linhas Raman correspondentes aos modos NiSe_2 tornam-se mais largos que antes, formando uma banda larga entre 190 cm^{-1} e 280 cm^{-1} . Além disso, os modos do nc-Se se tornaram tão intensos que atenuaram a contribuição das outras linhas do espectro, dificultando a determinação correta das curvas de dispersão com pressão para os fônons da fase NiSe_2 produzida por SM. O alargamento das linhas Raman com pressão é um fenômeno corrente, comumente atribuído aos processos anarmônicos, os quais revelam a influência da dispersão dos fônons no processo de decaimento devido a mudanças na frequência dos fônons dentro da zona de Brillouin [137]. Logo, é importante destacar que o alargamento de linha Raman nada tem em contraditório com os resultados EXAFS que mostram uma melhora na

cristalinidade da fase NiSe_2 com aumento da pressão.

Afim de melhor visualizar todas as mudanças induzidas por pressão no espectro Raman foram feitos ajustes dos mesmos usando funções Lorentzianas. Os resultados desses ajustes, com especial atenção aos modos do nc-Se, são resumidos na Figura 50.

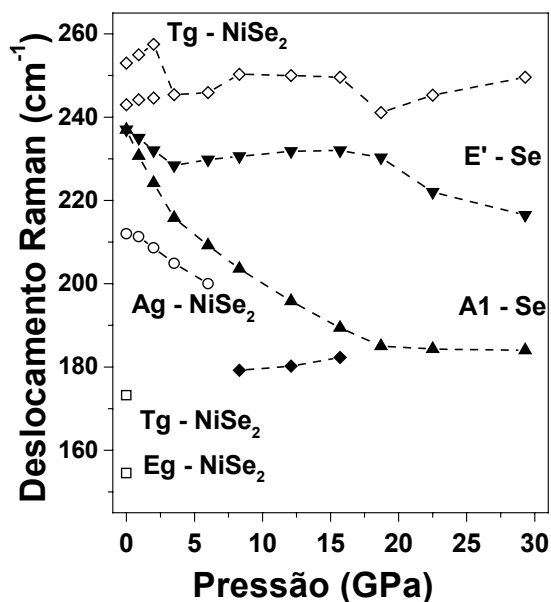


Figura 50: Curvas de dispersão das linhas Raman da amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h em função da pressão.

Com o aumento da pressão o modo *A1* desloca-se para valores menores de frequência, indicando o fortalecimento das ligações inter-cadeias de Se e o

enfraquecimento das ligações intra-cadeias. Este comportamento é responsável pelo aumento expressivo na intensidade desse modo com o aumento da pressão, em total acordo com os resultados da literatura tanto para o Se massivo, quanto nanocristalino [134, 135]. A estranha mudança do modo *AI* a aproximadamente 15.7 GPa sugere uma transição de fase, a qual pode ser identificada como o aparecimento da fase Se(III), relatada somente para o nc-Se [134]. O modo *AI* continua sua tendência de deslocamento, porém sofre atenuações e desaparece em 22.5 GPa, indicando a distorção estrutural das cadeias helicoidais. Esta interpretação foi feita com base em estudos de difração de energia dispersiva (EDXD) e Raman do nc-Se [134], os quais revelam que para pressões superiores a 17.5 GPa a microestrutura em forma de cadeias lineares se desfaz completamente.

O modo E' é atribuído aos movimentos rotacionais em torno dos eixos perpendiculares ao eixo helicoidal, enquanto que o modo E'' representa os movimentos “respiratórios” assimétricos. As linhas dos modos E'' e *AI* colapsam a condições normais e se separam com o aumento da pressão. Uma transição de fase fica evidente em 6 GPa onde o modo E'' apresenta um mínimo como função da pressão e uma linha Raman fraca aparece em aproximadamente 170 cm^{-1} (Figura 49). Acima dos 18.7 GPa, a banda larga (localizada onde antes foi identificado o modo E'') move-se de 240 para 250 cm^{-1} . Considerando que a mudança estrutural de cadeias lineares para a uma microestrutura tipo pacote-denso foi relatada nos mesmos intervalos de pressão [134], a banda em 250 cm^{-1} pode ser associada como o modo *AI* relativo às vibrações da microestrutura do tipo anéis Se_8 . Além disso, o surgimento de uma linha Raman em 120 cm^{-1} e outras de menor intensidade (formando um ombro em baixas frequências para a linha localizada entre $180 - 190\text{ cm}^{-1}$) no espectro colhido a 18.7 GPa sugerem uma transição de fase intermediária para uma fase de menor simetria: nc-Se(IV) [135, 136].

Os resultados Raman reforçam as especulações anteriores acerca do Se não-reagido nas amostras de $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moídas, as quais apontam para a existência de quantidades significativas de nc-Se disperso nas componentes interfaciais dos nanocristais de NiSe_2 para pressões maiores que a ambiente. Entretanto, a situação do Se não-reagido a condições normais de pressão e temperatura permanece indefinida. Tanto o Se amorfo como o trigonal são compostos por unidades de Se em forma de cadeias helicoidais, ou seja, possuem o mesmo espectro Raman. Além disso, a nucleação/aglomeração de nc-Se induzidas por foto-aquecimento ou pressão são

fenômenos que não podem ser totalmente excluídos e impossibilitam a descrição precisa do Se excessivo em condições ambiente.

b) $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$

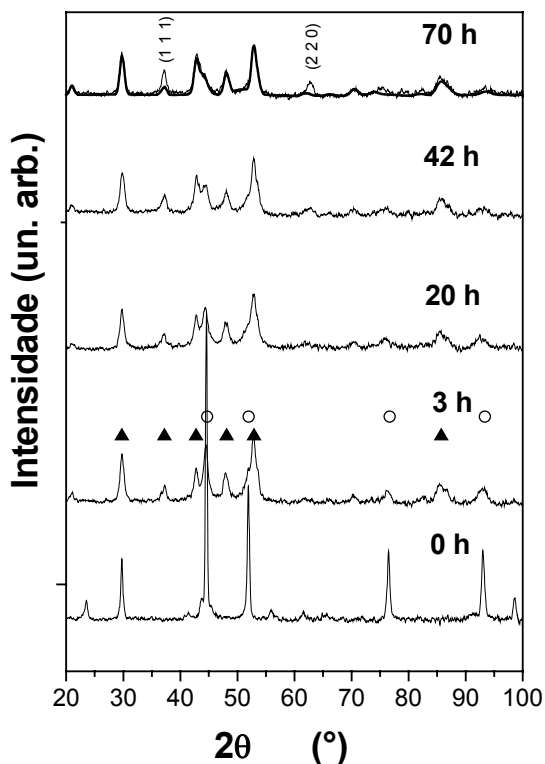
Medidas de difração de raios-X

A Figura 51 mostra os padrões XRD obtidos para a mistura $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ como função do tempo de moagem. O padrão 0 h representa a mistura inicial de Se trigonal e Ni *fcc* (marcado por círculos vazios) na proporção supra mencionada acima. Após 3 h de moagem os picos do Ni ainda permanecem visíveis, mas as intensidades dos picos sofreram reduções e foram alargados, enquanto que os picos do Se desapareceram completamente. Vários novos picos foram observados neste padrão XRD (marcados com triângulos), indicando que uma nova fase cristalina foi nucleada. De acordo com o cartão ICSD n° 27093 esta nova fase foi indexada como sendo a liga triniquel diseleneto Ni_3Se_2 , a qual pertence ao grupo espacial R32R e tem parâmetro de rede $a = 4.2400 \text{ \AA}$.

A fim de quantificar as fases cristalinas Ni e Ni_3Se_2 , bem como, as possíveis modificações dos parâmetros de rede e densidade destas, o padrão XRD da amostra moída 3 h foi ajustado usando o método Rietveld. O melhor ajuste entre os padrões ajustado e experimental foi alcançado considerando parâmetros de rede $a = 4.2317 \text{ \AA}$ e $a = 3.5313 \text{ \AA}$ para as fases Ni_3Se_2 e *fcc*-Ni, respectivamente. As densidades foram : 7.32 g/cm^3 para Ni_3Se_2 e 8.86 g/cm^3 para *fcc*-Ni, sendo cada uma das fases responsável por 50% do volume ocupado pelas fases cristalinas na amostra.

Figura 51: Padrões XRD para a mistura $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ como função do tempo de moagem.

Os padrões XRD das amostras moídas entre 20 h e 70 h são parecidos com aquele da amostra moída 3 h, exceto pelas alterações nas intensidades relativas e larguras de linha dos picos.



Os ajustes Rietveld para estas amostras mostram que o parâmetro de rede da fase Ni aumentou com o tempo de moagem, atingindo $a = 3.5838 \text{ \AA}$ para 70 h de moagem, enquanto que o parâmetro de rede da fase Ni_3Se_2 sofre uma ligeira redução e se estabiliza em $a = 4.2300 \text{ \AA}$ durante todo o processo de moagem. O aumento no volume da célula unitária do Ni é refletido na densidade da fase, que diminui com o aumento do tempo de moagem, de 8.81 g/cm^3 (10 h) para 8.47 g/cm^3 (70 h). Vale lembrar que a fase Ni passa a ser minoritária ($\sim 40 \%$ do volume ocupado por fases cristalinas) para tempos de moagem estendidos. É interessante ressaltar que o ajuste do padrão XRD da amostra moída 70 h não foi capaz de reproduzir o padrão experimental no que diz respeito à intensidade das linhas que representam os planos (1 1 1) e (2 2 0) da fase Ni_3Se_2 (indicados na Figura 51). Este fato está relacionado à existência de direções preferenciais de crescimento dos cristalitos (apesar de se tratar de um policristal) e/ou devido a efeitos de microdeformação dos cristalitos.

Considerando que a mudança mais importante nos padrões de XRD com o decorrer do processo de SM foi o alargamento dos picos, e o fato destas mudanças estarem diretamente relacionadas, entre outras coisas, com a redução no tamanho dos cristalitos das amostras, o tamanho médio de cristalitos foi calculado usando a Eq. 3. Os valores obtidos para a fase Ni foram: $L = 80 \text{ \AA}$ (3 h), 60 \AA (20 h), 47 \AA (42 h) e 40 \AA (70 h), e para a fase Ni_3Se_2 foram: $L = 106 \text{ \AA}$ (3 h), 100 \AA (20 h), 95 \AA (42 h) e 98 \AA (70 h).

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão

Para confirmar o tamanho de cristalitos calculado por XRD e ainda detectar possíveis flutuações de densidade atômica local, medidas TEM, SAED e microanálise química foram realizadas. A Figura 52(a) mostra a imagem TEM da amostra moída 70 h, onde é possível detectar que as partículas dessa amostra apresentam-se grosseiramente arredondadas e formam um imenso aglomerado. O aglomerado apresentou boa cristalinidade e baixos índices de contaminação. Devido ao caráter magnético da amostra ser bastante pronunciado o aglomerado atingiu dimensões de alguns micrometros ($\sim 1.5 \times 1.5 \text{ \mu m}^2$). O tamanho de cristalitos observado varia de 10 nm — 12 nm nas bordas transparentes do aglomerado, fornecendo, em uma aproximação grosseira, um tamanho médio de cristalito de 11 nm. Este valor é bastante consistente com aquele obtido através das análises dos padrões XRD.

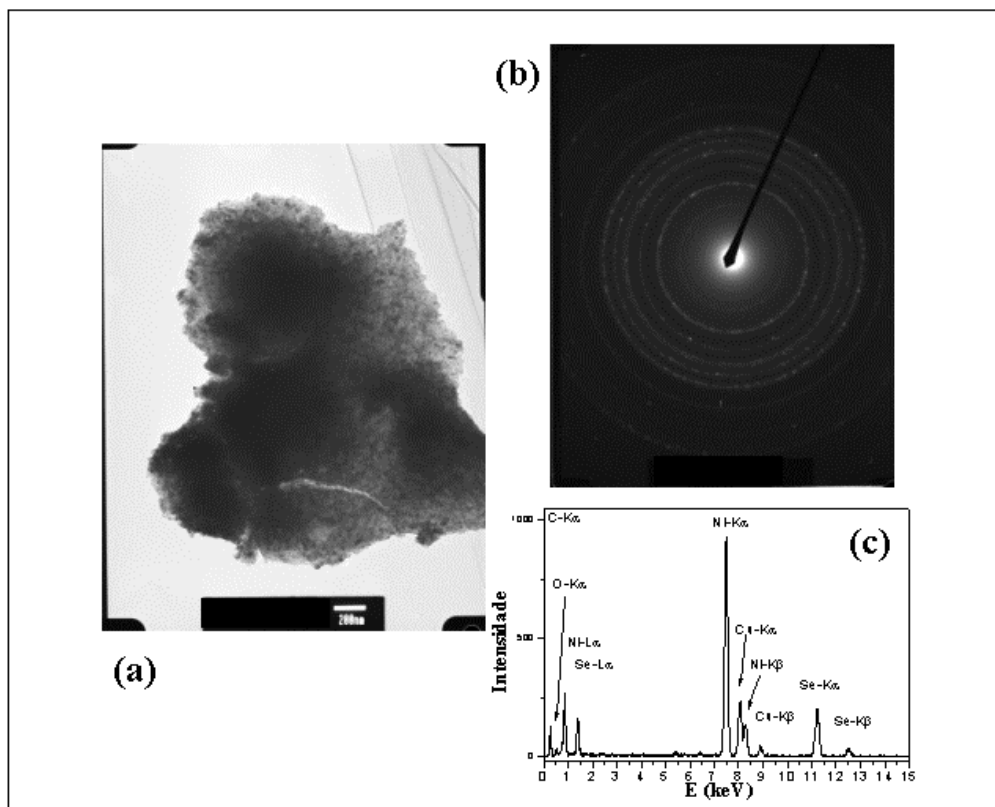


Figura 52: Imagem TEM com escala de 200 nm (a), difração de elétrons – SAED (b) e espectro EDX (c) para a amostra $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moída 70 h.

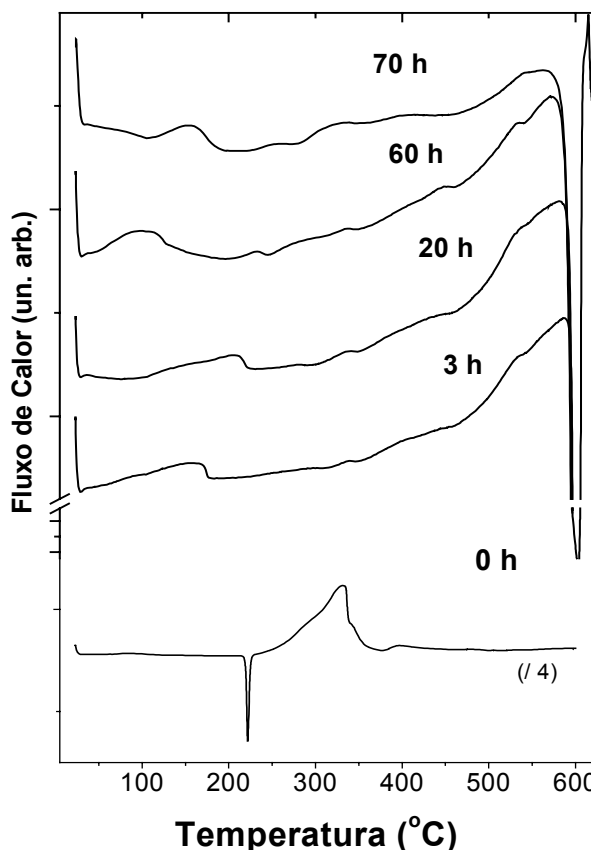
Além disso, a difração de elétrons das áreas selecionadas (SAED) na imagem TEM (Figura 52 b) mostram que a fase Ni_3Se_2 é policristalina e tem boa cristalinidade. Comparando os resultados das microanálises química feitas nas regiões centrais com aquelas feitas nas regiões de contorno, não foram observadas flutuações de densidade atômica local. A razão Ni:Se encontrada foi 2.9:1.0, e os valores de contaminação apresentaram <1.0 at.% O, e traços de C e Cu, estes últimos provenientes do arranjo experimental usado durante as medidas TEM.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

A Figura 53 mostra as curvas DSC obtidas para a mistura $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ como função do tempo de moagem. A curva correspondente a 0 h mostra a fusão do Se trigonal (pico endotérmico em 222°C) e uma reação exotérmica centrada em 332°C atribuída a transformação magnética da fase Ni *fcc* (ferromagnética-paramagnética) [97]. A curva DSC da amostra moída por 3 h mostra um série de reações exotérmicas: uma banda assimétrica entre 40°C — 180°C , um pico em 334°C e uma banda larga incompleta que começa a se formar com 350°C e é interrompida por um pico endotérmico em 600°C .

°C. A primeira banda exotérmica poderia ser atribuída a cristalização do Se amorfo, porém a ausência do pico relativo à fusão do Se descarta esta possibilidade. A explicação mais provável para esta reação baseia-se na existência de fases cristalinas defeituosas, as quais sofrem relaxações estruturais e eliminação de defeitos com o aumento da temperatura. Como o pico em 334 °C encontra-se na região de transições magnéticas do Ni, este é atribuído a fenômenos dessa natureza, atribuição essa fundamentada pela existência de Ni não-reagido, como mostram os resultados XRD. De acordo com o diagrama de fases [97, 101] a fase Ni_3Se_2 sofre uma transição em 590 °C, logo, o pico endotérmico observado na curva DSC foi atribuído a decomposição desta fase. Por fim, a banda exotérmica incompleta pode ser associada a dois fenômenos: crescimento de grãos das fases cristalinas e/ou aumento no calor específico devido ao processo de SM [2].

Figura 53: Curvas DSC para a mistura $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ como função do tempo de moagem.



As curvas DSC para tempos de moagem superiores (20 h — 70 h) são parecidas com aquela da amostra moída 3 h, salvo pelas mudanças observadas na região de baixas temperaturas (40 °C — 250 °C). Estas mudanças estão associadas com modificações do ambiente químico com o aumento do tempo de moagem. A variação de entalpia da banda exotérmica entre 40 °C — 180 °C foi de 9.2 Jg⁻¹ para 60 h e 5.1 Jg⁻¹ para 70 h, enquanto que para a banda localizada entre 200 °C — 250 °C (vista nas curvas das amostras moídas 60 h e 70 h) as variações de entalpia foram menores que 1 Jg⁻¹.

De acordo com os resultados das análises química feitas por EDX, independentes daquelas feitas durante as medidas TEM, a amostra moída por 70 h possui cerca de 20 at.% O e nenhum traço de outros contaminantes foram observados.

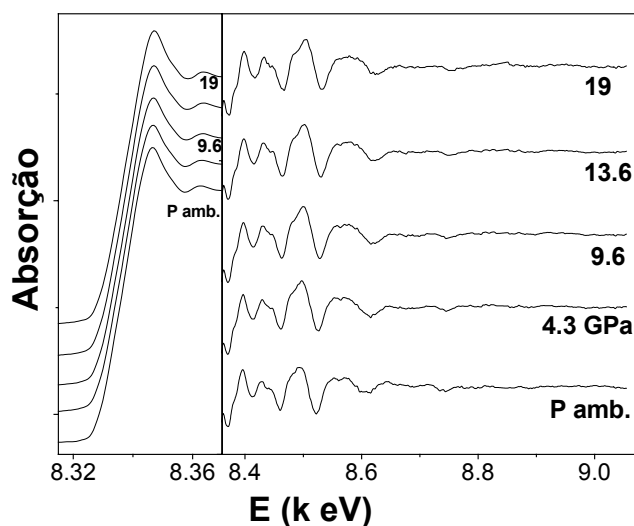
Dada a suspeita de tal nível de contaminação por oxigênio, espera-se que sinais de oxidação dos elementos constituintes da amostra. Porém, a curva DSC dessa amostra não apresentou nenhuma evidência de óxidos, nem de Se (SeO_2 , SeO_3 e Se_2O_5 que fundem com 316 °C, 394 °C e 224 °C [101], respectivamente), nem de Ni (NiO que apresentam uma transformação em 292 °C [101]). Portanto, este fato, além de comprovar os resultados das análises TEM para a amostra moída 70 h, indica que as análises feitas por EDX superestimam os valores de O em amostras na forma de pó e/ou que os átomos de O estão extremamente diluídos na amostra.

Medidas de XAS em função da pressão

A exemplo do que foi feito para a amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h, a amostra $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moída 70 h também foi submetida a medidas XAS em função da pressão (< 19 GPa) com a intenção de testar a estabilidade da fase Ni_3Se_2 .

A Figura 54 mostra os espectros XAS da amostra $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moída 70 h obtidos em quatro pressões representativas e divididos em duas regiões: XANES e EXAFS. O tratamento de dados foi feito seguindo os procedimentos descritos no ANEXOII Esta figura mostra que um bom intervalo espectral foi alcançado durante as medidas, cerca de 800 eV a partir da borda K do Ni. A região XANES não apresenta modificações importantes no intervalo de pressões testado, indicando a boa estabilidade da estrutura trigonal a médias distâncias (~ 15 Å) a partir do absorvedor. Os valores de borda obtidos para as amostras moídas são coerentes com aquele do Ni metálico, indicando que não existem níveis eletrônicos com energias inferiores aquela do Ni na forma metálica. Na região EXAFS as modificações com pressão incluem deslocamento de fase e aumento de amplitude do sinal. Nenhum efeito drástico foi observado nessa região com pressões de até 19 GPa, de maneira que se pode afirmar que não ocorreram transições de fase (ao menos daquelas contendo Ni). Isto não implica que outras fases do sistema não transicionem, como será mostrado na seção Raman a seguir.

Figura 54: Espectros XAS da mistura $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moída 70 h em função da pressão.



Com o tratamento de dados da região EXAFS, através da transformada de Fourier da mesma, os efeitos da pressão sob as propriedades estruturais das fases cristalinas começam a ficar mais evidentes. A Figura 55 mostra as funções de distribuição radial TF como função da pressão aplicada sob a amostra moída 70 h. À pressão ambiente o pico principal da TF parece conter duas contribuições, como mostrado pela assimetria do mesmo. Com o aumento da pressão a coexistência de duas

componentes com distâncias interatômicas suficientemente distintas para que a resolução do arranjo experimental permitisse a observação das duas fases. O deslocamento do pico principal para distâncias menores, bem como o aumento de intensidade com aumento da pressão talvez não pareçam tão evidentes, mas ficarão bem claros nas próximas figuras.

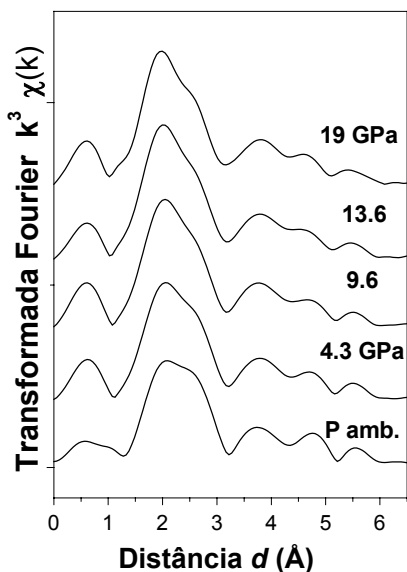


Figura 55: Funções Transformadas de Fourier, $FT(d)$, em função da pressão para a amostra $Ni_{75}Se_{25}$ moída 70 h.

Figura 56: Funções EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais e ajustadas (símbolos) em função da pressão para a amostra $Ni_{75}Se_{25}$ moída 70 h.

O sinal EXAFS filtrado, $\chi(k)$, foi obtido aplicando a transformada inversa dos sinais TF, selecionando somente a contribuição de primeiros vizinhos. A

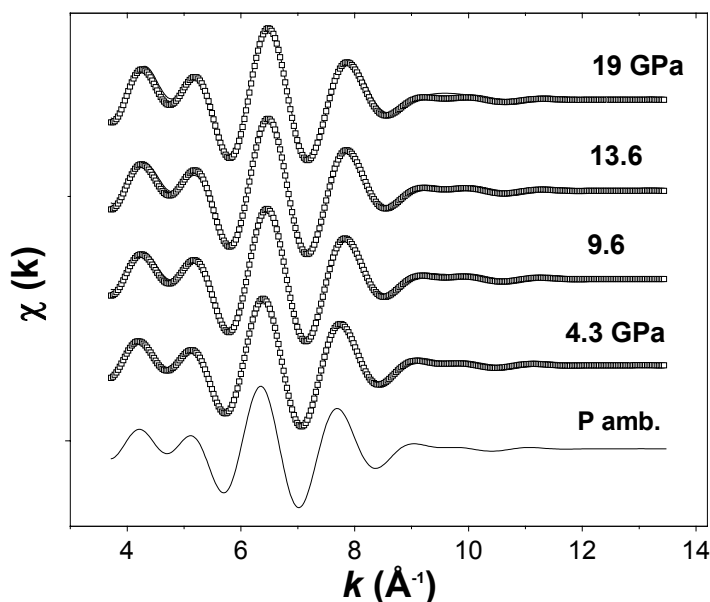
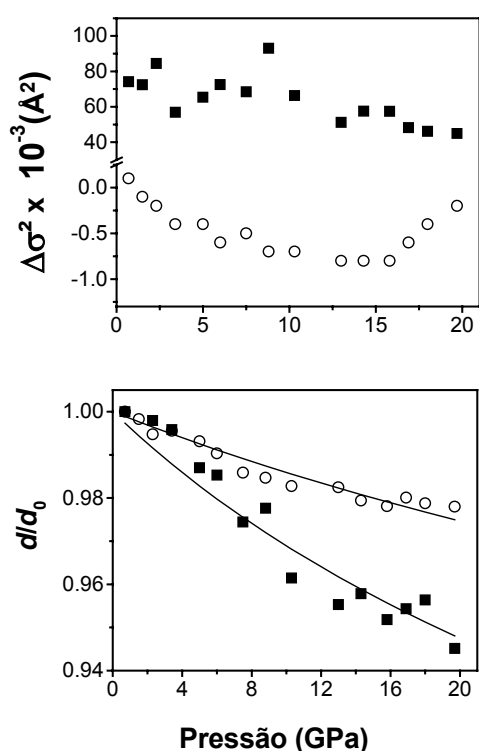


Figura 56 mostra esses sinais como função da pressão, bem como o ajuste desses espectros (representada por símbolos). As funções de deslocamento de fase e amplitude usadas no ajuste foram extraídas do espectro obtido a condições ambiente e

considerando as informações sobre ordem de curto alcance das fases Ni *fcc* ($N = 12$ e $d = 2.49$ Å) e Ni₃Se₂ trigonal ($N = 4$ e $d = 2.37$ Å), obtidas a partir dos dados cristalográficos das mesmas [100, 101]. Os ajustes foram realizados fixando os valores de N e os parâmetros eletrônicos. Os resultados mostram a variação das distâncias interatômicas médias (d) e do fatores pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) em função da pressão para cada uma das fases. O ajuste do sinal $\chi(k)$ ajustado com o experimental foi excelente, como mostrado na Figura 56.

A Figura 57 mostra os fatores pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) das fases Ni *fcc* e Ni₃Se₂ com pressão. De maneira geral, estes fatores ($\Delta\sigma^2$) diminuem com o aumento da



pressão, indicando o maior ordenamento da estrutura local das fases Ni *fcc* e Ni₃Se₂ com pressão. É notório que os fatores obtidos para a fase Ni são maiores que para a fase Ni₃Se₂, fato que sugere a estrutura do Ni não-reagido bastante distorcida em relação àquela proposta para a fase Ni₃Se₂. Esta interpretação está coerente com a observações feitas por XRD, aonde o Ni *fcc* vai sendo consumido com o aumento do tempo de moagem, dando origem à formação da fase Ni₃Se₂.

Figura 57: Variação dos fatores pseudo Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) e das distâncias interatômicas relativas (d/d_0) em função da pressão para as fases Ni *fcc* (■) e Ni₃Se₂ (○) encontradas na amostra Ni₇₅Se₂₅ moída 70 h.

A Figura 57 mostra a variação relativa das distâncias interatômicas (d/d_0) para a fase NiSe₂ e para a fase Ni *fcc* como função da pressão.

Foram observadas reduções de aproximadamente 5.5 % e 2 % na distância interatômica média das fases Ni *fcc* e Ni₃Se₂, respectivamente, quando a pressão alcançou 19.1 GPa. Usando a equação de Murnaghan (Eq. 18) foram calculados os parâmetros B_{Lo} (inversamente proporcional à compressibilidade linear) e sua derivada relativa a pressão (B_L'). Os valores obtidos para a fase Ni₃Se₂ foi $B_{Lo} = 208.7$ GPa (fixando $B_L' = 5.5$), e para a fase Ni *fcc* $B_{Lo} = 85.5$ GPa (fixando $B_L' = 4.3$). A comparação grosseira de B_{Lo} do Ni *fcc* como aquele dado na literatura ($B_o = 186.5$ GPa)

[101] sugere um drástico aumento na compressibilidade desse material (tornando-o mais dúctil) quando no estado nanométrico e coexistindo com outra fase cristalina. Infelizmente a escassez de relatos na literatura sobre o modo de Bulk da fase Ni_3Se_2 impossibilitaram uma análise semelhante para a mesma.

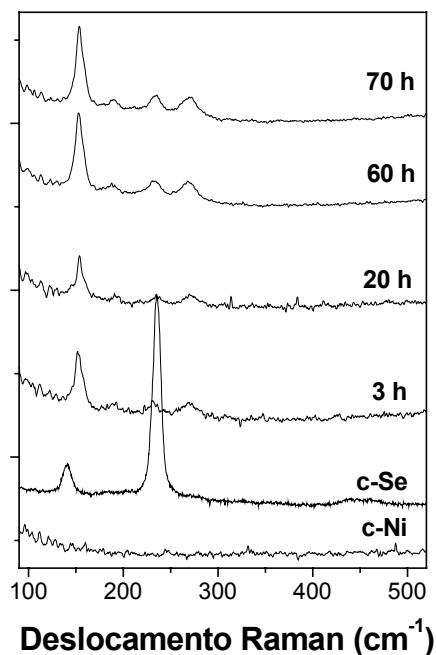
Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão

A Figura 58 mostra os espectros Raman dos elementos Ni e Se puros e da mistura $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ em função do tempo de moagem. O espectro do Se trigonal apresenta as linhas 140 cm^{-1} e 237 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais das cadeias lineares de Se_n , e o espectro do Ni é indefinido, mostrando apenas um aumento de intensidade nas posições próximas à linha de excitação, comportamento típico de amostras metálicas.

Após 3 h de moagem o espectro Raman apresenta uma linha intensa em 153 cm^{-1} e outras linhas, bem menos intensas, em 190 cm^{-1} , 234 cm^{-1} e 270 cm^{-1} . Apesar de algumas dessas linhas se encontrar na mesma região espectral das linhas do Se_n , a existência de qualquer forma de Se puro, seja amorfo, seja cristalino, foi completamente descartada pelas medidas XRD e DSC. Aliás, de acordo com os resultados XRD só existem duas fases cristalinas nesta amostra, a Ni fcc e a Ni_3Se_2 trigonal. Considerando que o Ni fcc não apresentou modos Raman ativo, as quatro linhas Raman desse espectro só podem ser atribuídas a fase Ni_3Se_2 .

Figura 58: Espectros Raman dos elementos Se e Ni puros e das amostras $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moídas, em condições normais de pressão e temperatura.

Os espectros Raman das amostras moídas entre 20 h — 70 h são idênticos ao descrito anteriormente. Eles apresentam somente as quatro linhas Raman da fase Ni_3Se_2 e nenhum outro modo Raman decorrente de contaminantes, incluindo os do sistema Fe-Se [115], foram observados. Estas linhas Raman se tornam mais intensas para tempos de moagem estendidos (60 h e 70 h), indicando uma melhora na cristalinidade da fase Ni_3Se_2 . Isto parece explicar a redução na variação de entalpia da banda exotérmica presentes nas curvas



DSC dessas amostras e que foram atribuídas à relaxação estrutural e eliminação de defeitos da fase Ni_3Se_2 .

Como as medidas XAS sob pressão da amostra $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moída 70 h mostraram a estabilidade estrutural das fases Ni *fcc* e Ni_3Se_2 , mas não descartaram a possível

transição de outras fases (tal qual foi observado para a amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h), medidas Raman sob pressão foram realizadas. A técnica Raman foi escolhida por ser sensível a presença de Se em suas mais diversas formas e estruturas e também pela versatilidade em realizar ensaios em altas pressões.

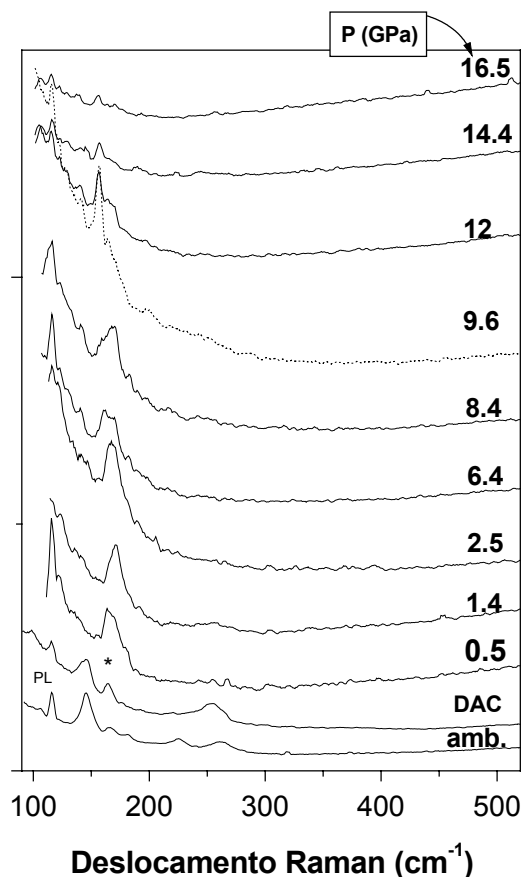


Figura 59: Espectros Raman da amostra $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moída 70 h em função da pressão.

A Figura 59 mostra os espectros Raman da amostra $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ moída 70 h em função da pressão. Os resultados obtidos com essas medidas Raman foi insatisfatório no estudo da dispersão dos modos da fase Ni_3Se_2 com pressão, o único espectro onde as quatro linhas desta fase podem ser identificadas é aquele obtido a pressão ambiente. Após a colocação da amostra na célula diamante uma série de dificuldades foram constatadas. A principal delas foi o surgimento de uma linha parasita localizada em 164 cm^{-1} (marcada com asterisco na Figura 59) nos espectros da amostra dentro da célula DAC. O aumento da linha de base para posições nem tão próximas assim da linha do laser, onde este efeito é comum dependendo do tipo da amostra, também dificultou as análises dos espectros. Todos esses problemas têm origem técnica, uma vez que o conjunto de amplificação óptica do espectrômetro Raman (microRaman - Dilor XY) utilizado foi adaptado e não apresenta o mesmo desempenho que espectrômetro designado a este propósito (microRaman – JobinYvon T64000). A solução/atenuação desse problema foi alcançado durante a realização de outras medidas e consistiu em deslocar as grades de difração do

espectrômetro em aproximadamente 40 cm^{-1} . Infelizmente, por questões de tempo e de disponibilidade de uma célula DAC, este experimento ainda não foi reproduzido.

Entretanto, apesar de toda dificuldade técnica apresentada para posições menores que 200 cm^{-1} o experimento realizado foi satisfatório no estudo sobre as possíveis transições de outras fases, que não a do Ni fcc e do Ni_3Se_2 . Os espectros medidos a pressões superiores que a ambiente não apresentaram nenhuma evidência da existência de Se em nenhuma de suas formas (amorfa, cristalina massiva ou nanocristalina), pois nenhuma das linhas Raman do Se (E'' e AI) foram observadas até os 19.1 GPa testados. Vale lembrar que os modos E'' e AI são aqueles que colapsam a condições normais e se separam com o aumento da pressão, e que o modo AI apresenta um aumento significativo de intensidade com pressões da ordem de 6 GPa (ver Figura 49).

Portanto, mesmo sem atingir o objetivo mais nobre desta etapa, os resultados aqui apresentados ratificam as conclusões apresentadas até o presente sobre a caracterização das propriedades das fases nanocristalinas, Ni fcc e Ni_3Se_2 trigonal, produzidas por SM a partir da mistura $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$.

IV.1.4 Sistema Zn-Se

O diagrama de fases do sistema Zn-Se apresenta somente um composto estável e homogêneo em todo o intervalo de composições possíveis. Trata-se do ZnSe que apresenta a estrutura blenda de zinco com simetria cúbica cujo ponto de fusão é superior aos $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ [101].

O seleneto de zinco ZnSe é um material semicondutor a condições ambientes que apresenta grande importância tecnológica na fabricação de lentes e filtros para operar na região do infravermelho, dispositivos laser com comprimentos de onda curtos (ainda no espectro visível), etc. Para estas aplicações o material deve estar na forma nanométrica, com grãos menores que diâmetro de excitação de Bohr ($\sim 90 \text{ \AA}$).

O polimorfismo simples do ZnSe massivo (*bulk*) quando submetido a altas pressões e/ou altas temperaturas faz deste um composto modelo, o qual tem atraído muita atenção. Para pressões de 13.5 GPa, e à temperatura ambiente, ele passa da estrutura blenda de zinco (ZB) para a estrutura NaCl do sal (SS) [138]. Esta transformação implica na transição semicondutor-metal. Do ponto de vista da estrutura local, o principal efeito dessa transição é o aumento no número de coordenação. Recentemente, cálculos teóricos [139, 140] propuseram duas fases intermediárias

(cinnabar e cúbica simples) entre 9 – 13.4 GPa, mas somente a estrutura cinnabar foi observada experimentalmente a temperaturas abaixo dos 300 °C [141, 142].

O ZnSe nanocristalino preparado por moagem mecânica (*mechanical milling* – MM), que difere da SM pois parte da liga ZnSe já preparada por outra técnica na forma massiva (*bulk*), foi estudado em função da pressão (até incríveis 120 GPa) usando técnicas de difração de raios-X de energia dispersiva (EDXD) e espectroscopia Raman [143]. A evolução estrutural observada foi: ZB – SS – SH, onde SH é a fase simples hexagonal. Foram relatadas anomalias na equação de estados e nas medidas Raman para pressões da ordem de 5 GPa. Uma mistura de fases ZB e SS foi reportada entre 11.8 GPa e 14.5, restando somente a fase SS para pressões acima de 16.9 GPa. A fase SS foi indexada entre 12 GPa e 47 GPa com uma estrutura ligeiramente distorcida, sendo proposta uma estrutura SS perfeita somente a 47 GPa. Finalmente, a fase SH foi reportada com 48 GPa, mas com uma particularidade, a existência de uma linha de difração especial “*d*” devido de grande número de vacâncias.

A tabela 9 mostra os dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Zn-Se(O) e algumas de suas propriedades físicas relevantes para os estudos aqui apresentados.

<i>Fase</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede (Å)</i>	<i>Sítios ocupados / multiplicidade</i>	<i>Cód./Ref.</i>	<i>T_f(°C)</i>
ZnSe	F-43m	<i>a</i> =5.667	Zn (0, 0, 0)/4a Se (1/4, 1/4, 1/4)/4c	11552/JCPDS, 67791/ICSD, TAPP	1527
	Fm3m	<i>a</i> =5.463	Zn (0, 0, 0)/2a Se (1/2, 1/2, 1/2)/2c	[138-143]	
ZnO	P6 ₃ mc	<i>a</i> = 3.253	Zn (1/3, 2/3, 0)/2b	11136/JCPDS	
		<i>c</i> = 5.213	O (1/3, 2/3, 0.3826)/2b	29272/ICSD	

Tabela 9 : Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Zn-Se(O) e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f).

Medidas de difração de raios-X

A mistura Zn₅₀Se₅₀ foi submetida ao processo de SM e caracterizada pela primeira vez em 1997 seguindo os procedimentos citados na Ref. [144] (medidas feitas para esta amostra na época de sua fabricação levam a nomenclatura ZnSe-97). Esta amostra foi mantida em dessecador e analisada pela segunda vez após 4 anos (a nomenclatura usada nesse caso foi ZnSe-97-velha). Comparando os padrões XRD dessas amostras, constatou-se que a fase ZnSe é majoritária, mas vê-se que existem pequenas quantidades de ZnO para as duas amostras, entretanto, a principal mudança

observada com o envelhecimento foi à segregação de Se trigonal, que teve seus picos de difração detectados somente no XRD da amostra ZnSe-97-velha (veja Figura 1 Ref. [145]). A origem do envelhecimento foi atribuída à migração de átomos de Se localizados na componente interfacial dos cristalitos nanométricos, que pode ser induzida mesmo à temperatura ambiente (~ 0.025 eV). A reprodutibilidade do processo foi aferida e comprovada com a produção de uma segunda amostra Zn₅₀Se₅₀ em 2001 (nomeada ZnSe-01) [145]. O padrão XRD da amostra ZnSe-01 foi indexado pela fase ZnSe com estrutura cúbica (grupo especial F-3m) e parâmetro de rede refinado pelo método Rietveld $a = 5.6478$ Å, que é idêntico aquele da amostra ZnSe-97 e se aproxima muito do valor obtido para a primeira amostra (ZnSe-97-velha) $a = 5.6408$ Å. O tamanho médio de cristalito foi calculado e o valor obtido foi ~ 10 nm para a fase ZnSe.

Tratamentos térmicos realizados na amostra ZnSe-97-velha, como publicado na Ref. [20], mostraram que a amostra como moída é higroscópica e que o Se trigonal segredado com o envelhecimento pode ser transformado em amorfo se a temperatura superar o ponto de fusão ($T_f = 217$ °C) e em seguida for feito o resfriamento rápido da amostra. Uma das cotas da amostra ZnSe-97-velha, submetida ao resfriamento rápido, foi ainda recozida a 500 °C (nomeada ZnSe-velha-tt). Durante o processamento da amostra ZnSe-velha-tt foi observada a separação de fases no interior do tubo de quartzo usado, pois parte da amostra permaneceu colada a parede do tubo.

A Figura 60 mostra os padrões XRD de uma cota da amostra ZnSe-97-velha (recozida a 196 °C) e da amostra ZnSe-velha-tt. O padrão da cota recozida é idêntico ao da amostra envelhecida ZnSe-97-velha, salvo pela melhora na cristalinidade da amostra, representado pelo estreitamento das linhas de difração. O padrão XRD da amostra ZnSe-velha-tt não apresentou os picos do Se trigonal, como se poderia esperar, e os picos da fase ZnSe aparecem ainda mais estreitos.

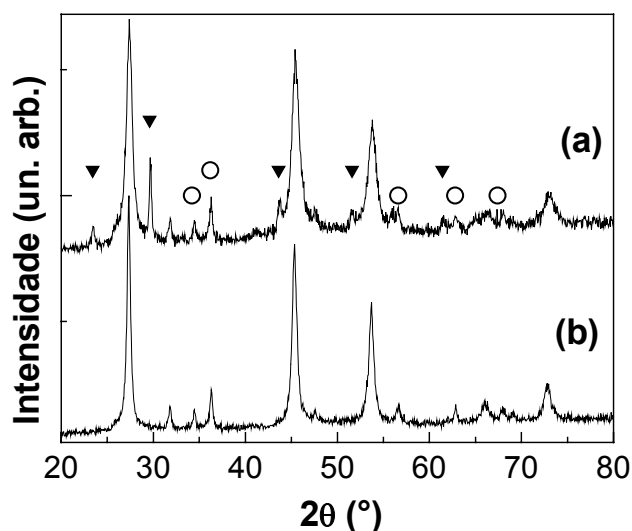


Figura 60: Padrões XRD da amostra ZnSe-97-velha recozida a 196 °C (a) e da amostra ZnSe-velha-tt (b). Triângulos e círculos representam as posições dos picos de difração das fases Se trigonal e ZnO, respectivamente.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

A Figura 61 mostra as curvas DSC para as amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01, ZnSe-velha-tt e do resíduo do tratamento térmico. A curva da amostra ZnSe-97-velha mostra perdas de água proveniente da superfície e de sítios intersticiais através da observação de dois picos endotérmicos em 100 °C e em 300 °C, respectivamente. Existe ainda um outro pico endotérmico em torno de 200 °C devido à fusão do Se trigonal segregado. É notório que o pico de fusão do Se parece bastante distorcido, e isto se deve ao ambiente químico ao redor dessa fase, sugerindo que a mesma encontra-se em uma região bastante desordenada, como por exemplo na componente interfacial.

A curva da amostra ZnSe-01 possui as mesmas características da amostra ZnSe-97-velha, salvo pela menor intensidade dos picos. Isto se deve ao menor tempo de envelhecimento dessa amostra em relação a aquela produzida em 1997. A curva da amostra ZnSe-velha-tt mostra que não existe Se trigonal nem amorfo, e a curva do resíduo do tratamento térmico mostra que houve uma evaporação do Se, apesar da temperatura do tratamento ser bem menor que a temperatura de ebulição do Se puro (685 °C) [101]. Vale ressaltar que o resíduo de Se encontra-se em forma de uma fase amorfa bastante peculiar, pois a temperatura de cristalização observada é muito maior ($T_c \sim 180$ °C) que aquelas encontradas em relatos feitos para fases amorfas constituídas por cadeias de Se_n ($T_c = 90$ °C) e constituídas por anéis de Se_8 ($T_c = 130$ °C) [102].

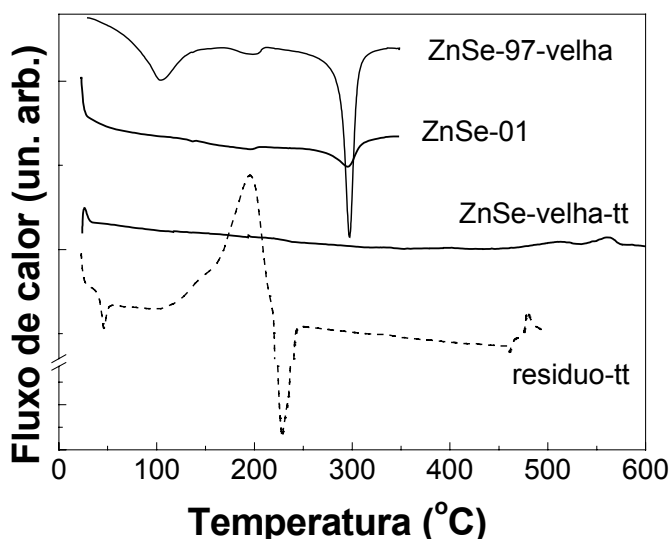


Figura 61: Curvas DSC das amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01, ZnSe-velha-tt e do resíduo do tratamento térmico (tt).

Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão

A Figura 62 mostra os espectros Raman dos elementos de partida (Se e Zn) e das amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01 e ZnSe-velha-tt. Note que esta figura apresenta a

escala de intensidades em unidades absolutas que serve para destacar o aumento na magnitude dos sinais Raman com a melhora na cristalinidade das amostras. O espectro do Se, apesar de pouco intenso, apresenta os modos E' , E'' e $A1$ (142 cm^{-1} , 233 cm^{-1} e 237 cm^{-1} , respectivamente) referentes às unidades de Se_n organizada em forma de cadeias. Vale ressaltar que essas unidades são encontradas tanto no Se trigonal quanto amorfo, mas o padrão XRD e a curva DSC deixam claro tratar-se de Se cristalino com estrutura trigonal. O espectro do Zn apresenta dois sinais muito fracos em 440 cm^{-1} e 565 cm^{-1} que mostra a presença de óxido ZnO [130] no pó usado na mistura inicial. Apesar de tratar-se de um produto de alta pureza adquirido comercialmente de fontes de confiança, a oxidação de partículas de pó com dimensões físicas reduzidas ($\sim 10\text{ }\mu\text{m}$) é um fenômeno bastante documentado na literatura [130, 131].

Os espectros das amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01 e ZnSe-velha-tt apresentam as mesmas linhas Raman, porém com intensidades (absolutas e relativas) distintas. As linhas 235 cm^{-1} (E'' e $A1 - \text{Se}_n$) e 250 cm^{-1} ($LO - \text{ZnSe}$) formam uma intensa linha assimétrica, e a linha 200 cm^{-1} ($TO - \text{ZnSe}$) pode ser vista como um ombro das anteriores. Numa escala mais favorável é possível identificar, pelo menos no espectro da amostra ZnSe-01, uma linha em 140 cm^{-1} ($E' - \text{Se}_n$). A identificação de cada uma dessas linhas foi feita com base nas regras de seleção Raman, relatos da literatura [147-149] e nos resultados XRD e DSC para cada uma das amostras. Aliás, com base nos mesmos resultados XRD e DSC, os quais mostram a presença de ZnO, uma atenção especial foi tomada na tentativa de identificar as linhas 440 cm^{-1} e 565 cm^{-1} do óxido ZnO. Entretanto, devido aos efeitos de segunda ordem dos fônons do Se e ZnSe, representado pela banda em 490 cm^{-1} , o ajuste dos modos do ZnO não foi possível, apesar da presença dos mesmos ser incontestável.

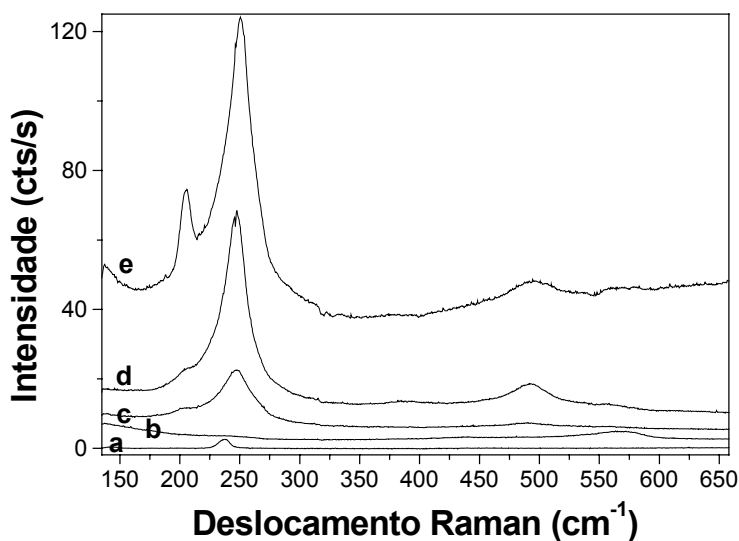


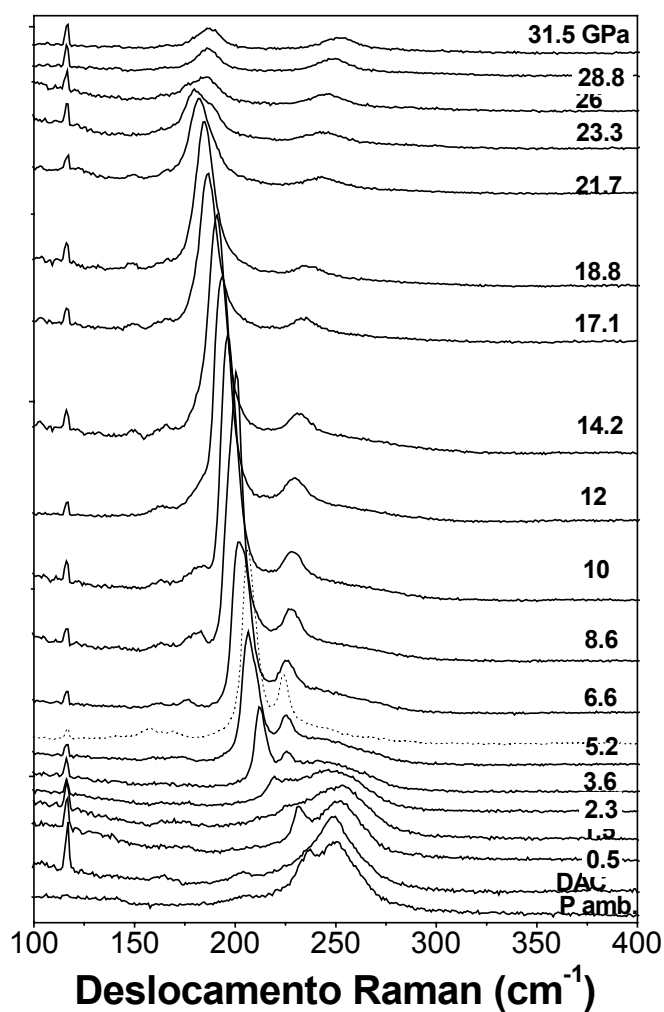
Figura 62; Espectros Raman dos elementos de partida Se (a) e Zn (b) e das amostras ZnSe-01 (c), ZnSe-97-velha (d) e ZnSe-velha-tt (e).

Apesar de toda semelhança entre os espectros Raman das amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01 e ZnSe-velha-tt, esta última apresentou um aumento incrível do modo *TO*. Logo, para explicar esse efeito do tratamento térmico foram considerados alguns conceitos básicos de espectroscopia Raman e específicos sobre a fase ZnSe (ZB). É bem sabido, segundo as regras de seleção, que semicondutores cuja estrutura é cúbica - isotípica com a blenda de zinco (diamante) - apresentam espectros Raman contendo somente contribuições dos modos ópticos longitudinal (*LO*) e transversal (*TO*) [150]. A observação destes modos pode ser modulada de acordo com as configurações do arranjo experimental e com a orientação da amostra. Em configuração de retro-espalhamento, por exemplo, somente os modos *LO* da fase blenda de zinco devem ser observados e os modos *TO* só podem ser excitados na presença de desordem química e/ou estrutural. [151]. Recentemente, um estudo sobre a microestrutura de monocristais de ZnSe (1 1 1) produzidos por recristalização de fase sólida revelaram que estes cristais tem somente o modo *LO* Raman ativo, além de ter sido relatada a presença de certa quantidade de precipitados de Se [152]. Logo, o aumento do modo *TO* na amostra ZnSe-velha-tt pode ser atribuído a uma possível recristalização desta fase em uma direção preferencial e/ou atribuído a um aumento na concentração de defeitos. Esta última sugestão parece ser contrariada pelo valor da largura da linha do modo *TO*, típica de materiais com boa cristalinidade. Os resultados dos ajustes dos espectros Raman usando funções Lorentzianas podem ser vistos na Tabela 10.

Amostra		Se _n			ZnSe	
		<i>E'</i>	<i>E''</i>	<i>AI</i>	<i>TO</i>	<i>LO</i>
Se	ω (cm ⁻¹)	142.4	233.1	237.5	—	—
	Γ (cm ⁻¹)	8.9	4.6	5.5	—	—
	<i>I</i> / <i>I</i> _{A1}	0.15	0.31	1.00	—	—
ZnSe-01	ω (cm ⁻¹)	138.0	234.0	237.8	205.5	251.6
	Γ (cm ⁻¹)	15.0	17.9	6.0	24.0	17.5
	<i>I</i> / <i>I</i> _{LO}	0.07	0.13	0.20	0.10	1.00
ZnSe-97-velha	ω (cm ⁻¹)	—	233.8	237.6	212.30	253.4
	Γ (cm ⁻¹)	—	11.6	10.8	21.9	23.5
	<i>I</i> / <i>I</i> _{LO}	—	0.16	0.32	0.12	1.00
ZnSe-velha-tt	ω (cm ⁻¹)	—	—	236.0	205.6	252.5
	Γ (cm ⁻¹)	—	—	7.8	6.0	19.2
	<i>I</i> / <i>I</i> _{LO}	—	—	0.20	0.67	1.00

Tabela 10: Parâmetros Raman para o Se e amostras ZnSe-97-velha, ZnSe-01 e ZnSe-velha-tt: frequência Raman (ω) e largura de linha (Γ) medidas em cm⁻¹ e intensidades relativas (*I*/*I*_n).

De acordo com a literatura a curva de dispersão induzida por pressão para o modo *LO* o composto ZnSe [148] pode servir para estimar o tensão ao qual a fase ZnSe produzida por SM está sofrendo. O valor de frequência do modo *LO* para a amostra como moída indica que a fase ZnSe formada esta praticamente livre de tensões (< 5 kbar). O principal efeito do envelhecimento da amostra na fase ZnSe foi o deslocamento das linhas Raman para frequências mais altas e isto significa que houve um aumento no tensão (para ~ 20 kbar). Além disso, pode-se estimar a carga efetiva (ionicidade) da fase ZnSe pela simples medição da diferença de frequência dos modos *LO* e *TO* ($\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$) [150]. Os valores obtidos para as amostras produzidas por SM mostram que a inocidade da fase ZnSe diminui com o envelhecimento da amostra. A amostra tratada termicamente mostrou, além da melhora na cristalinidade, a recuperação do mesmo caráter iônico e mesma condição de tensão que a amostra como moída (sem/curto período de envelhecimento).



Uma vez detectada as diferentes condições de tensão e ionicidade das amostras como moída, envelhecida e tratada termicamente, estudos em função da pressão foram realizados a fim de verificar a estabilidade da fase ZnSe e a possível existência de outras fases, que não puderam ser detectadas a condições ambiente.

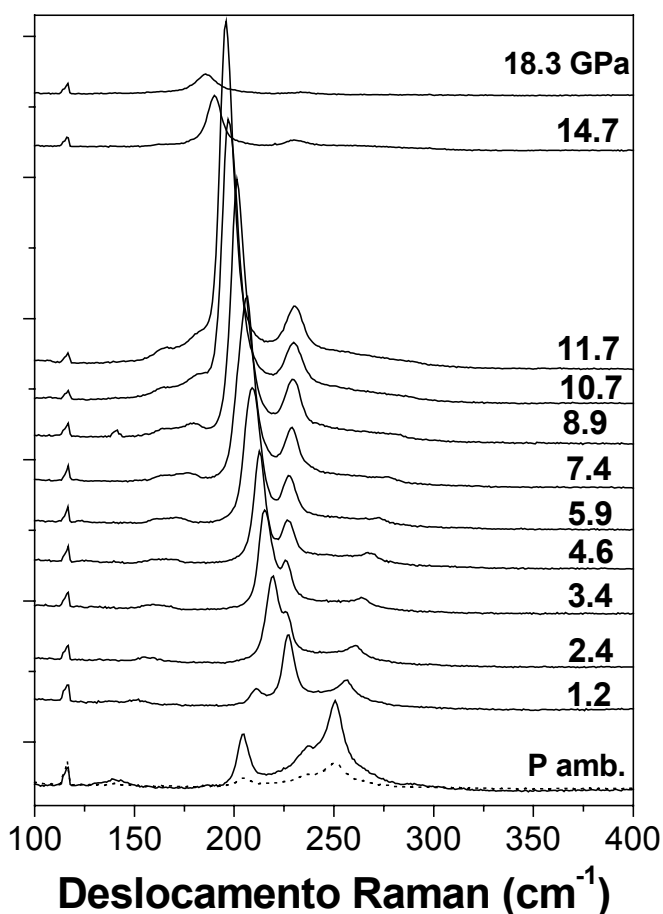
Figura 63: Espectros Raman da amostra ZnSe-01 em função da pressão.

A Figura 63 mostra os espectros da amostra ZnSe-01 como função da pressão. A linha triangular localizada em 116 cm^{-1} é a linha plasma do laser. O espectro representado pela linha tracejada foi coletado após a

relaxação de pressão a partir de 31.5 GPa e mostra que as transições de fase observadas são reversíveis. A pressão ambiente todas linhas dos modos do ZnSe e Se foram detectadas em 237 cm^{-1} (E'' e $AI - \text{Se}_n$), 200 cm^{-1} ($TO - \text{ZnSe}$) e 250 cm^{-1} ($LO - \text{ZnSe}$). A evolução das linhas do Se com pressão revela que este se encontra na forma nanométrica e apresentou as mesmas transições de fase documentadas na Ref. [134] e observadas para a amostra $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$ moída 92 h. Considerando que os resultados XRD e DSC da amostra ZnSe-01 não apresentam nenhuma evidência contundente da existência de Se amorfo, nem tão pouco Se cristalino, as explicações mais prováveis baseiam-se na existência de quantidades consideráveis de Se nanocristalino completamente dispersos na componente interfacial dos nanocristais de ZnSe (permanecendo invisíveis ao XRD e a DSC) e/ou estes nanocristais de Se foram formados (a partir de átomos de Se dispersos) durante as medidas Raman sob pressão, devido à cristalização induzida pelo laser ou pela pressão. Apesar das linhas $TO -$ e $LO - \text{ZnSe}$ sofrerem grandes interferências por parte das linhas do nc-Se, a curva de dispersão induzida por pressão foi traçada para o modo LO . É interessante notar que este modo pode ser visto somente até o espectro coletado a 14.1 GPa, sugerindo a transição da fase ZB para a SS ocorre

para pressões superiores que aquela reportada na literatura. Isto implica dizer que a fase ZnSe nanocristalina produzida por SM possui pressão de transição maior que o composto massivo (*bulk*). Uma aproximação linear da evolução da frequência do modo LO com pressão resulta na taxa de $3.57\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Figura 64: Espectros Raman da amostra ZnSe-velha-tt em função da pressão.



A Figura 64 mostra os espectros Raman da amostra ZnSe-velha-tt em função da

pressão. Uma vez que esta amostra passou por uma separação de fases que eliminou praticamente todo Se não-reagido e que os resultados XRD e DSC também não mostram a presença de Se em nenhuma forma, era de se esperar que nenhum modo Raman do Se fosse detectado. Entretanto, como a própria medida Raman a condições ambientes sugeriu, os modos do Se não só estão presentes como evoluem com o aumento de pressão. O curioso é que o comportamento destes com pressão difere daquele observado para a amostra ZnSe-01. Uma análise detalhada dos espectros e a comparação com aqueles reportados para amostras Se massivas (*bulk*) não deixam dúvidas sobre existência de Se massivo na amostra tratada térmicamente. O desaparecimento do modo *LO* se dá entre 11.7 – 14.7 GPa de modo que se pode dizer que houve uma recuperação do valor de pressão onde a transição ZB-SS ocorre com o tratamento térmico, atingindo um valor muito próximo daquele reportado na literatura para o composto ZnSe massivo (13.5 GPa). Novamente não foi possível seguir a evolução do modo *TO* com pressão em virtude dos intensos modos do Se. Porém, o modo *LO* apresentou um caráter mais dispersivo que aquele observado para a amostra ZnSe-01, apresentando os coeficientes $4.30 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $-0.12 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}^2$ na aproximação polinomial de segunda ordem proposta. Estes valores são ligeiramente menores que aqueles relatados para a fase ZnSe produzida a partir da moagem da liga ZnSe [143].

Esses resultados reforçaram as especulações feitas acerca do Se excedente na amostra como moída, as quais sugerem a dispersão deste elemento nas componentes interfaciais dos nanocristalitos de ZnSe, e também mostraram que as partículas de Se formam/possuem estruturas em forma de cadeias de Se_n e possuem dimensões nanométricas em altas pressões. Entretanto, a situação do Se excedente em condições ambiente continua indefinida.

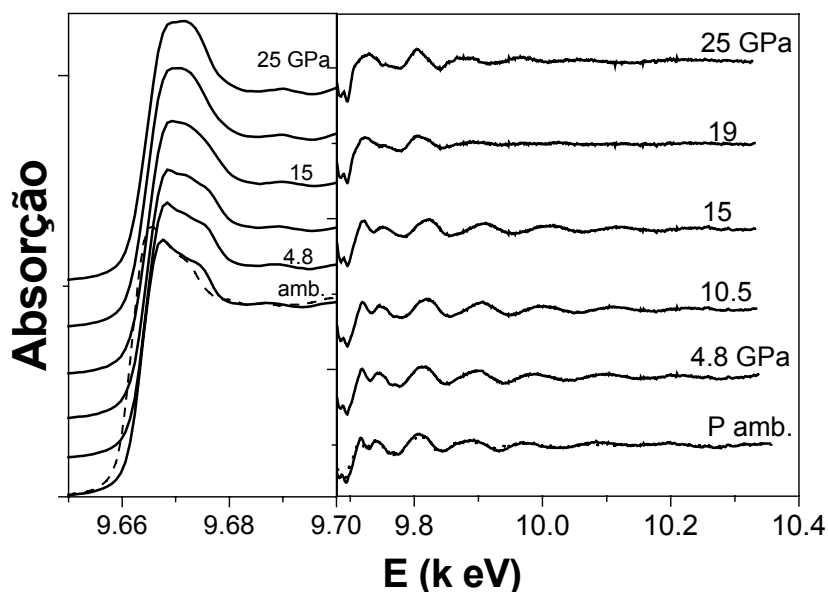
Medidas de XAS em função da pressão

Uma vez detectada a transição de fase ZB-SS para o ZnSe nanocristalino (produzido por SM) em pressões ligeiramente maiores que aquela documentada para o composto ZnSe, medidas XAS da amostra ZnSe-01 em função da pressão foram realizadas na borda K do Zn. A Figura 65 mostra os espectros XAS divididos em duas regiões (XANES e EXAFS) para pressões de até 25 GPa. Esta figura também mostra o espectro XAS coletado após o relaxamento da pressão e este mostra que a transição de fase observada é reversível, apesar de existirem evidências de histerese, como mostram

as pequenas diferenças entre os espectros coletados durante a compressão e relaxação da pressão.

Figura 65: Espectros XAS da amostra ZnSe-01 em função da pressão.

A região XANES (< 9.709 keV) apresenta padrões múltiplos a condições ambiente, os quais começam a adquirir um padrão



arredondado a partir de 15 GPa. Estas mudanças referem-se às mudanças do estado de oxidação do átomo absorvedor, passando de uma configuração eletrônica típica de um tetraédrico para uma configuração de maior simetria, provavelmente octaédrica. A região EXAFS também mostrou modificações importantes com o aumento da pressão, especialmente em 19 GPa, quando as oscilações EXAFS praticamente desapareceram, indicando que os sinais das fases ZB e SS sofreram interferências destrutivas. Vale notar que os espectros à pressão ambiente e a 25 GPa são completamente diferentes.

A coexistência das fases ZB e SS foi observada para pressões entre 17 GPa e 23.3 GPa. A contribuição de cada uma delas ao espectro de absorção medido pode ser estimada através da ponderação dos espectros obtidos em condições próximas a ambiente e aquele obtido na pressão máxima. O resultado dessa análise aponta para contribuições de 45 % para a fase ZB e 55 % para a SS no espectro obtido a 19 GPa. Vale ressaltar que a transição de fase vista na amostra produzida por SM ocorre para valores de pressão superiores a aqueles reportados para amostras produzidas por outras técnicas, inclusive MM [143].

A extração do sinal EXAFS foi feita seguindo os procedimentos descritos no ANEXO II. A Figura 66 mostra as funções transformada de Fourier para a amostra ZnSe-01 em função da pressão, onde podem ser vistas importantes mudanças na ordem local ao redor do átomo absorvedor para pressões maiores que 15 GPa. A TF para 25 GPa mostra claramente o pico principal deslocado para distâncias maiores, em total

acordo com as características cristalográficas da fase SS (distâncias interatômicas maiores que para a fase ZB). Após o relaxamento da pressão a TF mostra o pico principal ligeiramente deslocado para distâncias menores e mudanças significativas foram detectadas para a região dos segundos vizinhos (3 – 4.5 Å). Estes fatos estão relacionados com a presença de efeitos de histerese, como sugeridos pela análise da região XANES.

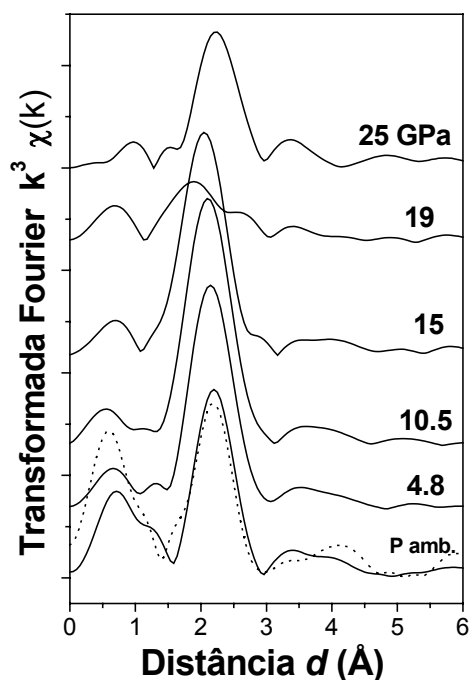
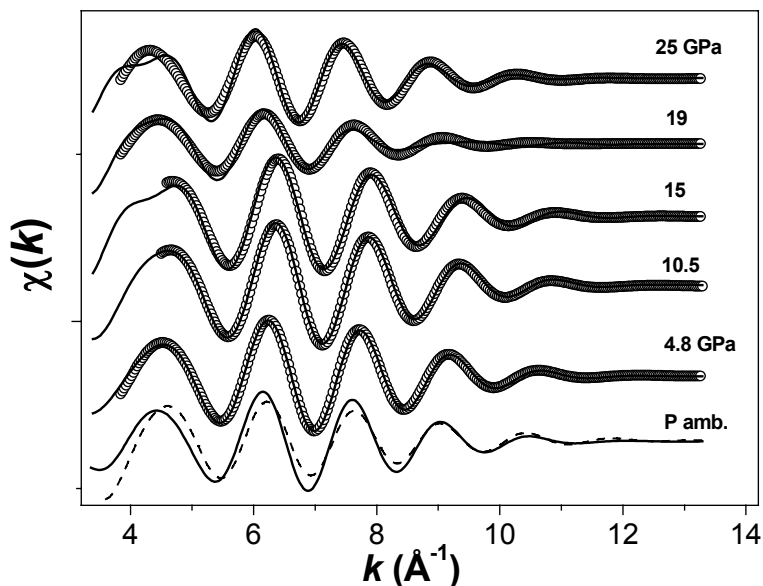


Figura 66: Funções transformada de Fourier para a amostra ZnSe-01 em função da pressão.

A Figura 67 mostra as funções TF inversas, ou seja, os sinais EXAFS filtrados $\chi(k)$, extraídos à partir da região 1.2 Å - 3.1 Å das funções TF, a qual representa as interações

relativas a primeira esfera de coordenação. Nesta figura todas as alterações do espectro XAS com pressão ficam mais claras, especialmente a interferência destrutiva entre os sinais das fases ZB e SS em 19 GPa.

Figura 67: Funções EXAFS filtrada experimental (linhas) e ajustada (símbolos) para a amostra ZnSe-01 em função da pressão.



Usando a fase e amplitude extraídas do espectro a condições ambiente e considerando as informações a respeito da ordem de curta distância da fase ZB ($N = 4$ e $d = 2.454$ Å) [100, 101], os espectros XAS coletados em altas pressões foram ajustados. Excelente concordância foi atingida entre os espectros ajustado e experimental, como mostra a Figura 67. Desses ajustes derivam

todos os resultados quantitativos desse estudo, como mostra a Figura 68, onde a distância interatômica média (d) e os fatores pseudo-Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) são mostrados como função da pressão aplicada.

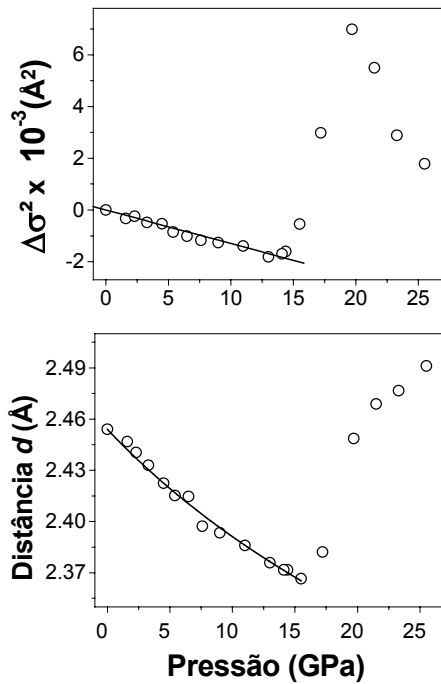


Figura 68: Fatores pseudo-Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) e distância interatômica média (d) para a amostra ZnSe-01 em função da pressão.

A redução do fator $\Delta\sigma^2$ com pressão (< 15 GPa) mostra um aumento na ordem estrutural local ao redor do absorvedor. Quando o valor deste fator começa a aumentar, significa que a ordem estrutural da amostra diminuiu em virtude da transição de fases ZB – SS. É interessante notar que o valor de pressão observado para a amostra ZnSe-01 é cerca de 1 GPa maior que aquele reportado para o ZnSe massivo (*bulk*), provavelmente devido ao fato de que a fase ZnSe é nanocristalina na amostra ZnSe-01. Passada a região crítica da transição de fase o fator $\Delta\sigma^2$ volta a diminuir, indicando a estabilização estrutural da fase SS para pressões superiores a 19 GPa.

A variação na distância interatômica média apresentou uma redução de aproximadamente 3.5 % quando a pressão atingiu 15 GPa. A partir desse valor de pressão a distância sofre um aumento importante, atingindo valores superiores àqueles observados para condições ambiente, em total acordo com as distâncias interatômicas da fase SS. Ajustando a equação de estado de Murnaghan (Eq 18) a curva $d \times P$ (veja linha na Figura 68), os valores do inverso da compressibilidade (B_{Lo}) e sua derivada com relação à pressão (B_L') podem ser obtidos. Os resultados apontam para $B_{Lo} = 105.1$ GPa para ZnSe-01 fixando $B_L' = 5.0$. Muitos estudos reportados na literatura apresentam valores de módulo de Bulk (B_o) para o ZnSe, eles variam desde 39 GPa até 70 GPa, considerando derivadas (nem sempre publicadas) entre 4 e 5 [138, 142, 143, 153]. Portanto, fazendo uma aproximação grosseira (considerando que B_{Lo} é equivalente à B_o), pode-se dizer que a fase ZB-ZnSe nanocristalina produzida por SM (amostra ZnSe-01) é menos compressível (mais dura) que aquelas fases ZB-ZnSe na forma massiva (*bulk*) produzidas por outras técnicas.

IV.2 Ligas amorfas

IV.2.1 Sistema Ga-Se

O seleneto de gálio (GaSe) possui uma série de propriedades interessantes que permitem sua aplicação em dispositivos elétricos e de óptica não-linear. Ele tem sido usado na forma cristalina para a fabricação de transistores MOSFET, detectores de radiação infravermelha, células solares, heteroestruturas semicondutoras, etc, já na forma amorfa o GaSe é um candidato em potencial para aplicações na construção de memórias ópticas [154, 155].

O GaSe é um semicondutor lamelar da família III-VI, como o GaS e InSe, e suas unidades básicas são formadas por duas folhas hexagonais com átomos de Ga e Se alternadamente dispostos nos vértices dos hexágonos; a camada hexagonal passa por uma deformação “tipo cadeira” (*chairlike*) através da qual liga os átomos de Ga por uma ligação iônica-covalente forte. Em condições ambiente, as camadas são ligadas por forças fracas, tipo van de Waals. A fraqueza destas interações explica a existência de um grande número de polítipos [156]. De acordo com o diagrama da fases [97] do sistema Ga-Se (Figura 69) existem dois compostos congruentes Ga_2Se_3 e GaSe, os quais fundem a 1005 °C e 938 °C, respectivamente. Uma transição monotética ocorre a 915 °C nas regiões de menor concentração de Se. Existe também um ponto eutético entre os compostos Ga_2Se_3 e GaSe, além de existirem sérias controvérsias a respeito da existência de pontos peritéticos.

De acordo com o banco de dados JCPDS, a fase GaSe pode ser encontrada com estruturas romboédrica (cartão n° 81-1971) e hexagonal (cartão n° 81-1970), enquanto que a fase Ga_2Se_3 pode ser formada nas estruturas monoclinica (cartões n° 76-2310 e 44-1012), tetragonal (cartão n° 33-0568), ortorrômbica (cartão n° 20-0437) e cúbica (cartão n° 05-0724).

Amostras de GaSe e Ga_2Se_3 podem ser preparadas por técnicas baseadas na fusão, deposição de vapor e crescimento epitaxial [157-160]. Estas técnicas têm seu sucesso comprometido devido ao pouco controle da cinética de crescimento e da morfologia do produto final. No caso do composto Ga_2Se_3 existe ainda uma dificuldade suplementar. As superfícies deste composto apresentam facilidade a oxidação, não sendo este um composto estável no ar [161]. Além disso, as baixas temperaturas de fusão dos elementos puros Ga (30 °C) e Se (217 °C) dificultam a obtenção de ligas Ga-

Se com composições específicas. Todas as técnicas mencionadas acima possuem custos de operação relativamente elevados, se comparado com a SM. Portanto, esta foi uma das motivações do estudo que será apresentado a seguir.

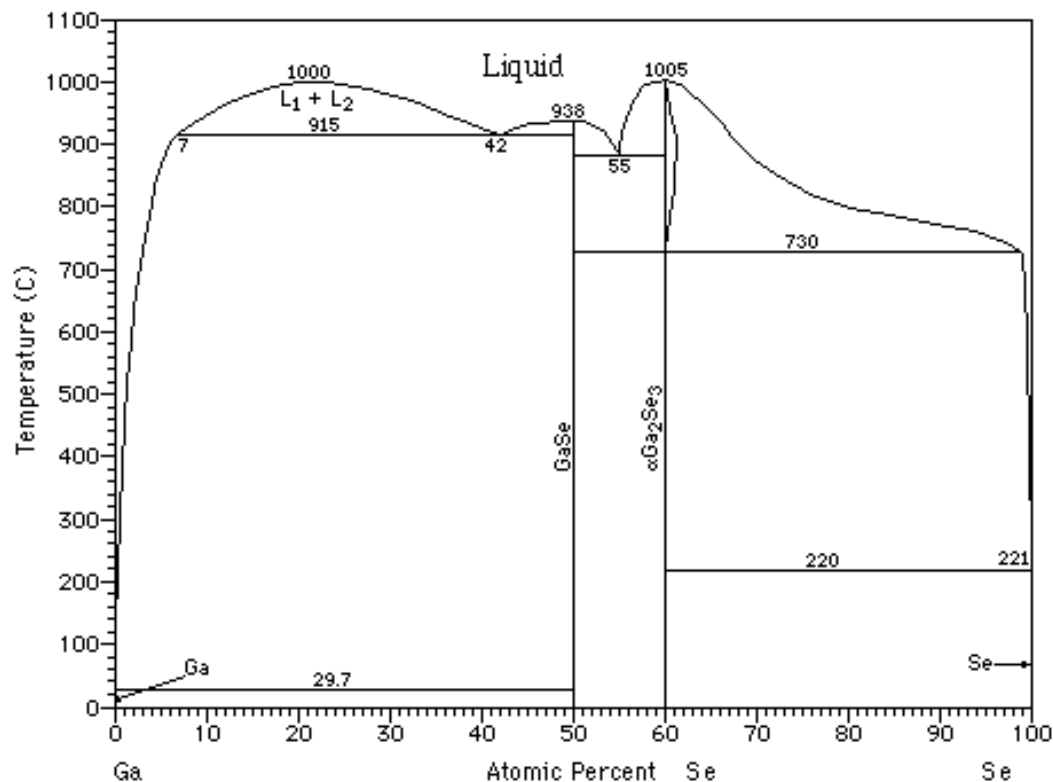


Figura 69: Diagrama de fases possíveis ao sistema Ga-Se por técnicas baseadas em fusão.

A tabela 1 mostra algumas informações cristalográficas relevantes para os estudos que seguem.

<i>Fase</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede (Å)</i>	<i>N pares distância</i>	<i>Cód./Ref.</i>	<i>T_f(°C)</i>
GaSe	P6 ₃ mmc	$a=3.750 \text{ Å}$ $c=15.995 \text{ Å}$	1 Ga-Ga 2.44 Å 3 Ga-Se 2.45 Å 6 Se-Se 3.75 Å	29628/JCPDS, TAPP	730 938
Ga₂Se₃	Cc	$a=6.661$ $b=11.652$ $c=6.649$	6 Ga-Ga 3.85(8) Å 4 Ga-Se 2.36 Å 2(3) Se-Ga 2.36(7) Å 12(3) Se-Se 3.85(8) Å	35028/ICSD, TAPP	730 1050

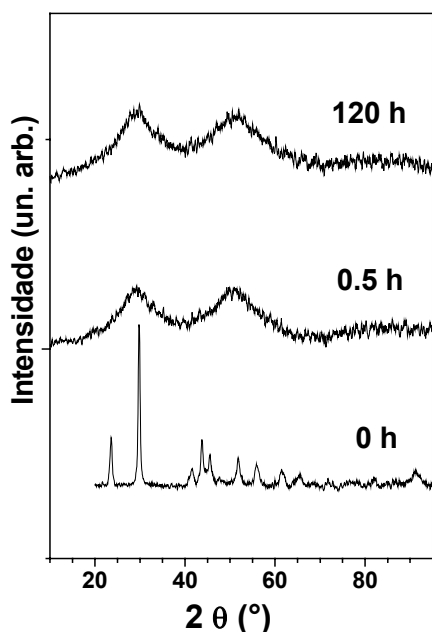
Tabela 11: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Ga-Se e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f)

a) Ga₂₀Se₈₀

Medidas de difração de raios-X

A Figura 70 mostra os padrões XRD do Se e da mistura Ga₂₀Se₈₀ moída 0.5 h e 120 h. Após 0.5 h de moagem todas as reflexões do Se trigonal (c-Se), presente na

mistura inicial, desapareceram e duas bandas largas localizadas em $2\theta \approx 29^\circ$ e 51° foram as únicas contribuições visíveis neste padrão XRD. É bem sabido, segundo a literatura [102], que o Se trigonal transforma-se em amorfo com poucas horas de moagem e que o padrão XRD desta fase vítrea possui três bandas largas em $2\theta \approx 28^\circ$, 52° e 88° . Portanto,



dada à semelhança entre o padrão XRD da mistura $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 0.5 h e aquele do Se amorfo (a-Se) nenhuma conclusão a respeito da formação de uma fase Ga-Se pode ser tirada com base nas medidas XRD. A continuação do processo de moagem da mistura $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ por tempos estendidos, de até 120 h, não provocou qualquer alteração significativa no padrão XRD da amostra. Logo, resta apelar às outras técnicas experimentais para extrair maiores informações.

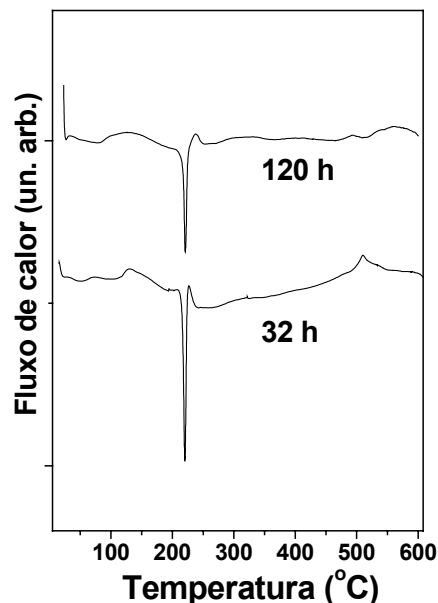
Figura 70: Padrões XRD do Se e da mistura $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 0.5 h e 120 h.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

A Figura 71 mostra as curvas DSC da mistura $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 32 h e 120 h. A curva da amostra moída 32 h mostra um pico exotérmico localizado em 130°C e dois outros endotérmicos em 46°C e 220°C que, de acordo com o artigo de De Lima et al [102] sobre o envelhecimento do a-Se produzido por SM, podem ser atribuídos a uma fase amorfa de Se (vista somente na amostra envelhecida) cujas unidades básicas predominantes são anéis de Se_8 . Logo, atribui-se o pico exotérmico da curva DSC da amostra $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 32 h a cristalização desta fase amorfa e os picos endotérmicos em 46°C e 220°C a transição vítrea do a-Se e a fusão do Se trigonal, respectivamente. Na curva da amostra moída 32 h pode-se ver ainda um quarto pico (exotérmico) localizado em 510°C , o qual pode ser associado com a existência de uma fase GaSe amorfa, pois ensaios preliminares mostraram que a temperatura de cristalização da fase GaSe amorfa acontece entre 440°C e 470°C .

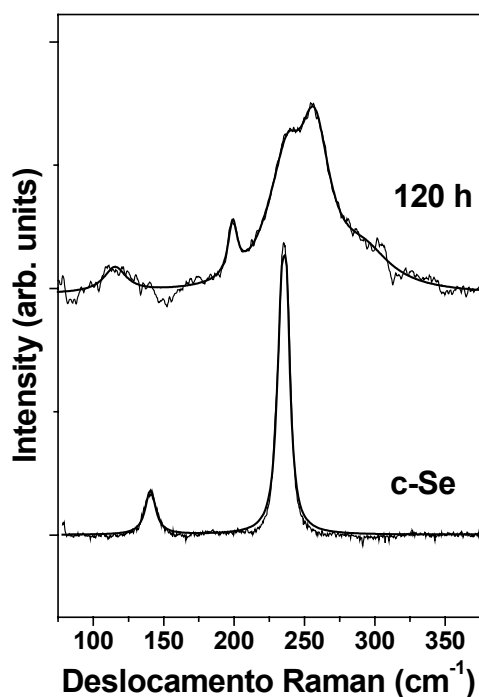
Figura 71: Curvas DSC da mistura $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 32 h e 120 h.

A curva DSC da amostra $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 120 h é muito parecida com aquela da amostra moída 32 h, porém o pico exotérmico de cristalização da fase amorfa apresenta-se com intensidade e largura diferentes, indicando mudanças no ambiente químico com o aumento no tempo de moagem. A variação de entalpia calculada para o pico exotérmico apresentou um aumento substancial com o aumento do tempo de moagem, passou de 3.5 Jg^{-1} (32 h) para 15.4 Jg^{-1} (120 h). Além disso, o pico exotérmico de alta temperatura aparece agora em 500°C juntamente com um outro pico exotérmico incompleto (centrado em 570°C). O primeiro deles continua sendo atribuído a fase GaSe amorfa e o segundo (o incompleto) sugere a existência de uma outra fase amorfa, possivelmente uma fase $\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_x$ não estequiométrica.



Medidas de espectroscopia Raman

A Figura 72 mostra os espectros Raman do c-Se e da mistura $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída



120 h. O espectro Raman apresenta os fônons E' (140 cm^{-1}), E'' e AI (colapsados em 237 cm^{-1}) do Se trigonal (formado por cadeias Se_n). O espectro da amostra $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 120 h mostra uma banda larga e pouco intensa localizada em 120 cm^{-1} , uma linha estreita em 200 cm^{-1} e uma linha larga centrada em 250 cm^{-1} . É possível que exista ainda uma linha Raman em 300 cm^{-1} , a qual pode ser vista como um ombro da linha centrada em 250 cm^{-1} .

Figura 72: Espectros Raman do Se e da mistura $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 120 h. As linhas sobrepostas representam os ajustes usando funções Lorentzianas.

Fazendo um ajuste do espectro experimental com funções Lorentzianas e de acordo com as informações da literatura [103, 129] pode-se identificar as fases: a-Se composto por cadeias Se_n (representado pelas linhas 227.6 cm^{-1} e 237.9 cm^{-1}) e a-Se composto por anéis Se_8 (115.4 cm^{-1} e 257.0 cm^{-1}). As outras linhas em 199.1 cm^{-1} e 293.0 cm^{-1} nunca foram atribuídas ao Se, mas estudos sobre as curvas de dispersão da fase GaSe hexagonal [156] mostram que esta fase possui fônons com frequências 150 cm^{-1} , 200 cm^{-1} , 250 cm^{-1} e 300 cm^{-1} . Portanto, dada à semelhança entre os modos da fase GaSe e as linhas Raman observadas para a amostra $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80}$ moída 120 h pode-se concluir que existe a co-existência de a-Se com uma fase GaSe amorfa. Esta interpretação corrobora aquela apresentada por DSC. Apesar de não obter êxito na formação de uma liga GaSe amorfa, este estudo foi muito importante para verificação do diagrama de fases, que apresenta apenas dois compostos estáveis, e para continuar os estudos com o sistema Ga-Se em outras composições.

b) $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$

Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão

A caracterização da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 10 h (ANEXO III) foi complementada com estudos de suas propriedades ópticas/vibracionais, contando ainda com testes a estabilidade das estruturas responsáveis por estas propriedades em função da pressão. A Figura 73 mostra os espectros Raman da amostra moída 10 h em função da pressão. Em condição ambiente pode-se ver uma série de linhas Raman sobrepostas, formando uma banda larga que vai desde 130 cm^{-1} até 300 cm^{-1} . A linha intensa em 116 cm^{-1} (indicado pela sigla PL) corresponde à linha plasma do laser Ar^+ que não foi eliminada pelos filtros usados mas serviu como referência à posição das linhas Raman. As linhas que aparecem parcialmente separadas têm máximos de intensidade em 155 cm^{-1} , 250 cm^{-1} e 280 cm^{-1} . Estas linhas foram comparadas com aquelas reportadas para os modos TA (105 cm^{-1}), LA (155 cm^{-1}), TO (250 cm^{-1}) e LO (290 cm^{-1}) do composto Ga_2Se_3 com célula unitária ortorrômbica (grupo espacial D_{2h}^8 e parâmetros de rede $a = 7.76 \text{ Å}$, $b = 11.64 \text{ Å}$, $c = 10.82 \text{ Å}$) [162], a concordância na posição das linhas (exceto para o modo TA) é indiscutível. Isto corrobora informações contidas na própria Ref. [162], que mostra, através do estudo de um composto Ga_2Se_3 desordenado, que a presença de desordem estrutural influencia pouco nas posições das linhas Raman correspondentes à estrutura ordenada, mas possui grande influência na quebra das regras

de seleção Raman. Isto explica porque as linhas relatadas nos estudos do Ga_2Se_3 , tanto na forma policristalina [162] quanto na forma de multicamadas [161], são mais bem-definidas/estreitas que as linhas observadas para a amostra $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 10 h. Logo, pode-se concluir que a fase Ga_2Se_3 produzida por SM apresenta quantidades importantes de defeitos e baixa cristalinidade em relação às amostras produzidas por outros métodos, fato responsável pela quebra das regras de seleção Raman e que concorda com as observações feitas por XRD e DSC.

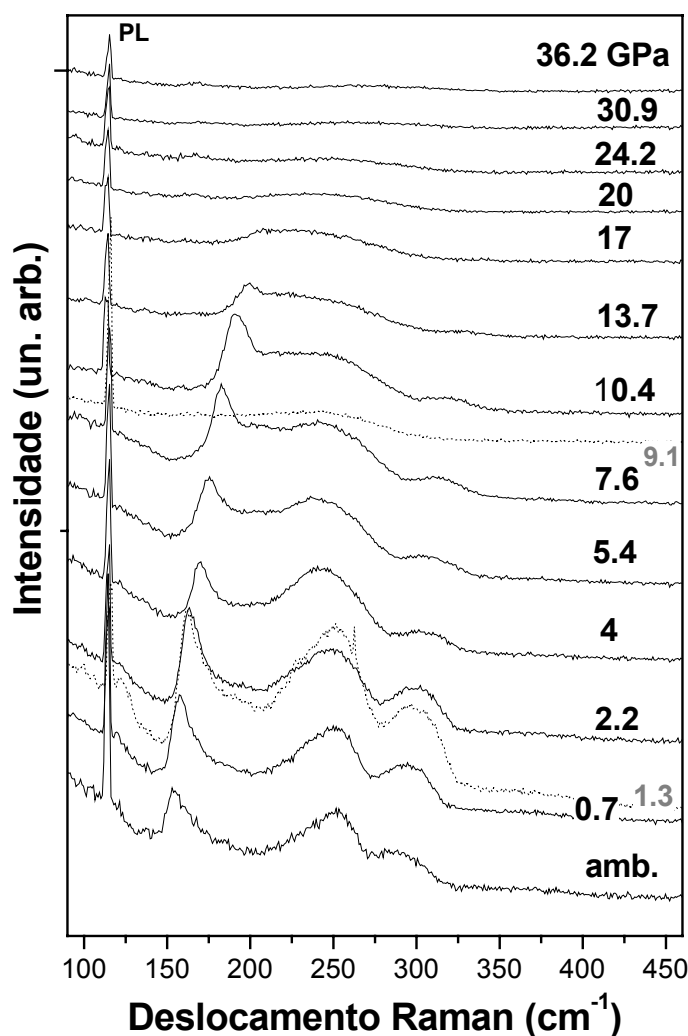


Figura 73: Espectros Raman da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 10 h em função da pressão.

Com o aumento da pressão pode-se constatar o deslocamento de todo o espectro para valores mais altos de frequência (azul – *blue shift*), a exemplo do que ocorre com o composto GaSe reportado na literatura [163]. Vale chamar a atenção para a reversibilidade do processo com a relaxação da pressão aplicada na amostra (ver linhas tracejadas na Figura 73). Além do deslocamento das linhas Raman, pode-se notar variações importantes na intensidade e largura das

linhas com o aumento da pressão, a mais notável delas é vista para a largura de linha o modo LA , a qual apresenta dois máximos, um próximo à pressão ambiente e outro a ~ 5.4 GPa. Esse comportamento foi descrito para um dos polítipos hexagonais do composto GaSe como o cruzamento ressonante de dois fônons em função da pressão, calculado segundo a densidade de estados a dois fônons [163]. Por outro lado, o bloco dos modos ópticos (TO e LO) sofre reduções drásticas na intensidade e alargamentos de

suas linhas Raman com o aumento da pressão. Ao atingir pressões da ordem de 20 GPa os sinais Raman se tornam praticamente invisíveis, indicando uma possível transição de fase. Este processo parece apresentar efeitos de histerese, como pode ser constatado pela comparação dos espectros obtidos a 10.4 GPa (durante aumento da pressão) e a 9.1 GPa (durante relaxamento da pressão).

É interessante ressaltar que, apesar das possíveis contribuições de modos associados a cadeias lineares de Se (Se_n) no espectro mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 10 h obtido a pressão ambiente, nenhuma manifestação de sinais Raman associados ao Se foi constatada nos espectros obtidos a altas pressões (ao contrário do que foi observado para as amostras de ZnSe e $\text{Ni}_{25}\text{Se}_{75}$).

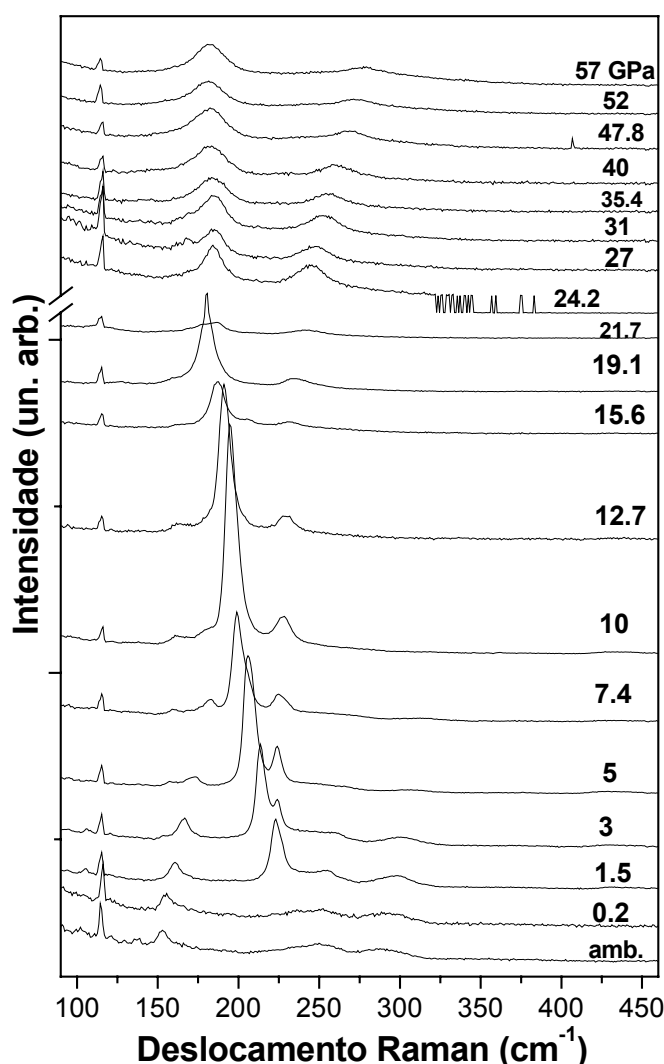


Figura 74: Espectros Raman da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 10 h após tratamento térmico (450 °C/6 h) em função da pressão.

Seguindo a mesma metodologia dos estudos anteriores para a mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, medidas Raman da amostra moída 10 h após o tratamento térmico foram realizadas. A Figura 74 mostra os espectros Raman da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 10 h e tratada termicamente a 450 °C em função da pressão. Novamente, a fantástica evolução estrutural do Se nanocristalino com pressão foi detectada, desta vez seguida até 57 GPa. Também é possível seguir a evolução dos fônons da fase Ga_2Se_3 com a

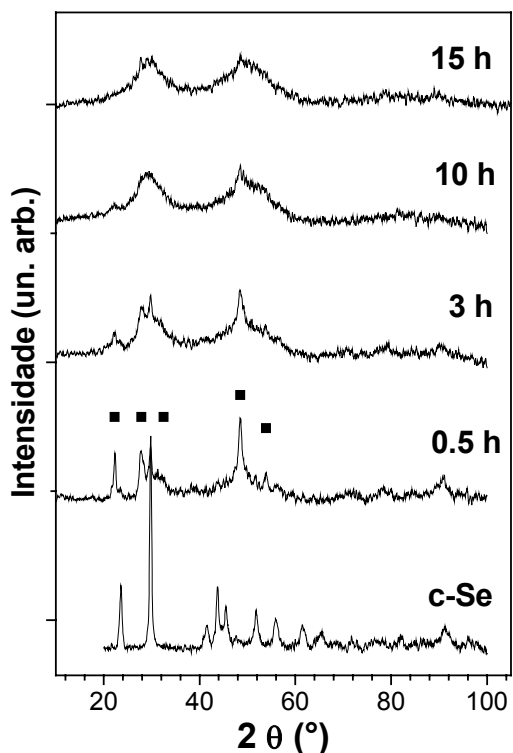
pressão, pelo menos até 7.4 GPa, quando as linhas dos modos A_1 e E' do nc-Se se tornam tão intensas que ofuscam as contribuições desta. Vale ressaltar que o espectro a

pressão ambiente não apresenta claramente a presença dos modos $A1$ e E'' do Se trigonal. Da mesma maneira, nenhuma das análises complementares XRD ou DSC (ANEXO III) apontaram para a formação/cristalização de Se nanocristalino. A cristalização apontada na medida DSC da amostra moída 10 h não parece estar ligada a este fenômeno, pois a temperatura de cristalização lá apontada ($T_c = 400\text{ }^\circ\text{C}$) supera, e muito, os valores de T_c relatados para as fases amorfas de Se, seja ela constituída por cadeias Se_n ($T_c \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$) [102], seja constituída por anéis ($T_c \sim 130\text{ }^\circ\text{C}$) [102]. Uma explicação plausível para o assunto consiste em imaginar que foram formados nanocristais de Se durante o tratamento térmico e estes se encontram extremamente diluídos na componente interfacial à pressão ambiente e só venham a ser observados com o aumento da pressão.

c) $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$

Medidas de difração de raios-X

As análises XRD da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ (Figura 75) mostraram que a reação entre os elementos Ga e Se ocorreu já nos primeiros minutos de moagem, uma vez que surgiram picos que não podem ser atribuídos aos picos do Se cristalino (c-Se) não reagido, que também aparecem no difratograma da amostra moída 0.5 h. Os novos picos



observados (veja quadrados na Figura 75) foram identificados como pertencentes a uma fase GaSe hexagonal (JCPDS 29-628). Com 3 h de moagem o difratograma mostra as mesmas linhas do c-Se e da fase GaSe, porém duas bandas largas foram observadas em $2\theta \sim 30^\circ$ e 50° , indicando a existência de uma fase Ga-Se amorfa. A nucleação da liga Ga-Se amorfa parece se completar com 15 h de moagem, como mostra o padrão XRD no topo da Figura 75.

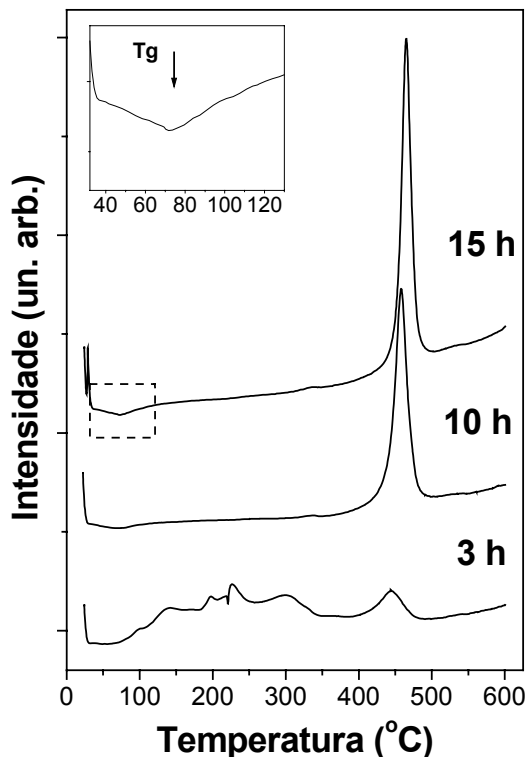
Figura 75: Padrões de XRD do Se puro (c-Se) e da liga $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída por diferentes períodos de tempo.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

A Figura 76 mostra as curvas DSC da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ em função do tempo de moagem. A medida DSC da amostra $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 3 h corrobora os resultados de XRD, pois apresentam apenas uma banda exotérmica larga entre 50 °C e 350 °C, devido à relaxação estrutural da fase GaSe hexagonal, e um pico exotérmico em 450 °C, devido à transformação amorfo-cristalino do Ga-Se.

Nas curvas das amostras moídas 10 h e 15 h a banda larga da fase cristalina desaparece, em concordância com os resultados de XRD, restando apenas o pico da cristalização da fase Ga-Se amorfa. Além disso, o pico endotérmico devido à transição vítrea da liga amorfa fica mais pronunciado (ver detalhe Figura 8), possibilitando obter a temperatura de transição vítrea ($T_g = 75$ °C).

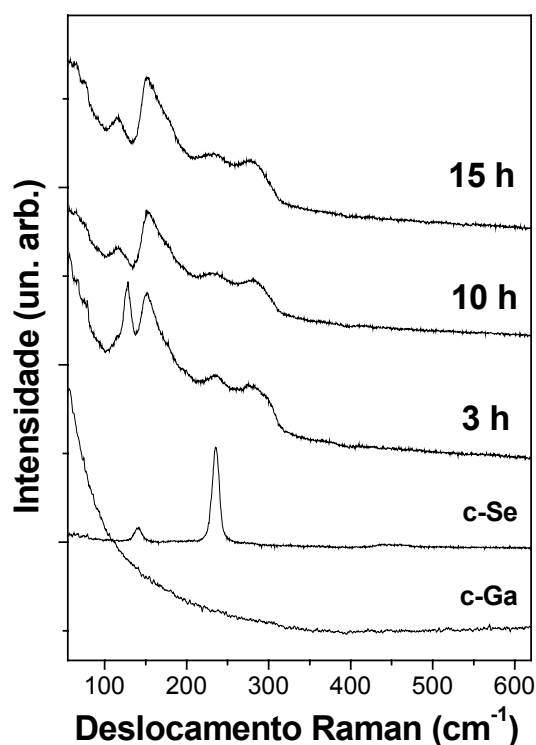
Figura 76: Curvas DSC da amostra $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída por diferentes períodos de tempo.



Medidas de espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moídas (Figura 77) estão em bom acordo com as mudanças químicas e estruturais propostas pelos resultados de XRD e DSC, uma vez que o único espectro que se diferencia um pouco dos outros é aquele da amostra contendo GaSe hexagonal (3 h). Neste espectro não é possível identificar muito bem uma série de linhas Raman, pois as mesmas se encontram sobrepostas, formando uma banda larga que vai desde 50 cm^{-1} até 300 cm^{-1} . Porém, uma das linhas (130 cm^{-1}) se destaca pela intensidade e largura, esta e outras linhas (155 cm^{-1} , 235 cm^{-1} e 280 cm^{-1}) foram comparadas com uma função de distribuição de frequências para o monocristal hexagonal de GaSe, obtida por dinâmica molecular [156]. O resultado da comparação indica que a linha 130 cm^{-1} e pelo menos parte da banda larga em 280 cm^{-1} representam o modo de vibração A_1 (observados em 134 cm^{-1} e 307 cm^{-1} , respectivamente, no monocristal), a linha 235 cm^{-1} e uma das linhas de baixa frequência podem estar associadas ao modo E'' . É interessante ressaltar que a linha 235 cm^{-1} pode ter

contribuições de modos associados a cadeias lineares de Se (Se_n), fato que não implica na existência de a-Se e/ou Se puro (ver ANEXO IV), uma vez que estas possibilidades foram descartadas pela ausência do pico de fusão do Se nas medidas DSC. Por outro lado, a linha centrada em 155 cm^{-1} não pôde ser atribuída a nenhum modo Raman ativo da fase GaSe hexagonal. Existem pelo menos duas explicações plausíveis para esta linha, uma delas associa esta linha com modos vibracionais de borda de zona, o quais são ativados por desordens na estrutura da fase GaSe hexagonal; e a outra atribui esta linha e pelo menos outras três linhas existentes no espectro (105 cm^{-1} , 250 cm^{-1} e 290 cm^{-1}) a modos vibracionais Raman ativos de um composto Ga_2Se_3 [162, 164]. No caso da segunda explicação ser a correta, não se pode descartar a possibilidade de coexistência das fases GaSe e Ga_2Se_3 . A semelhança entre os espectros das misturas $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ corrobora esta afirmação. Entretanto, vale ressaltar que as ligas obtidas com a moagem dessas duas misturas foram completamente diferentes: cristalina ($\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$) e amorfa ($\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$). Estudos sobre a estrutura de ordem local, usando técnicas EXAFS, XRD e ajustes RMC, serão extremamente úteis na elucidação desta questão, uma vez que os compostos GaSe e Ga_2Se_3 possuem diferenças na estrutura atômica local, i.e., números de coordenação e distâncias interatômicas (ver ANEXO IV). Uma simples análise dos parâmetros cristalográficos dos compostos GaSe e Ga_2Se_3 (Tabela 11) permite verificar que existem unidades tetraédricas nos dois compostos. Lembrando que a espectroscopia Raman é uma sonda de ordem local, a semelhança



entre os espectros das amostras $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ pode ser explicada pela existência de unidade básicas tetraédricas nas duas amostras. Dando origem a vibrações relativas dos tetraédros: tipo borda- e/ou vértice-compartilhado (*edge- and/or corner-sharing*), tal qual foi observado para as ligas $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ produzidas por SM e caracterizadas no LSCM ($x=20$ e 30). Os espectros Raman das misturas $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ são mostrados no ANEXO V.

Figura 77: Espectros Raman dos reagentes puros (c-Se e c-Ga) e da liga $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída por diferentes períodos de tempo.

Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão

A Figura 78 mostra os espectros Raman da mistura GaSe moída 15 h em função da pressão. Infelizmente os espectros não apresentaram qualidade tão boa quanto para a mistura Ga₄₀Se₆₀. Fato este facilmente explicável dada à forma final das misturas moídas: GaSe (liga amorfa) e Ga₄₀Se₆₀ (liga nanocristalina). Entretanto, a condição ambiente os espectros das duas misturas se assemelham muito, provavelmente devido à existência da componente interfacial na amostra contendo a fase nanocristalina. Uma dificuldade experimental extra também deve ser destacada aqui: a adaptação de lentes focalizantes ao espectrômetro Raman (Dilor XY) não desenhado para realizar medidas microRaman, causa uma série de distorções e sinais parasita na região de baixa

frequência do espectro. Além disso, é bem descrito na literatura [161] que efeitos de aumento de linha de base na região baixa frequência do espectro Raman devem-se ao aumento da rugosidade das superfícies das amostras, o que potencializa as aberrações do espectro Raman decorrentes da adaptação do arranjo experimental.

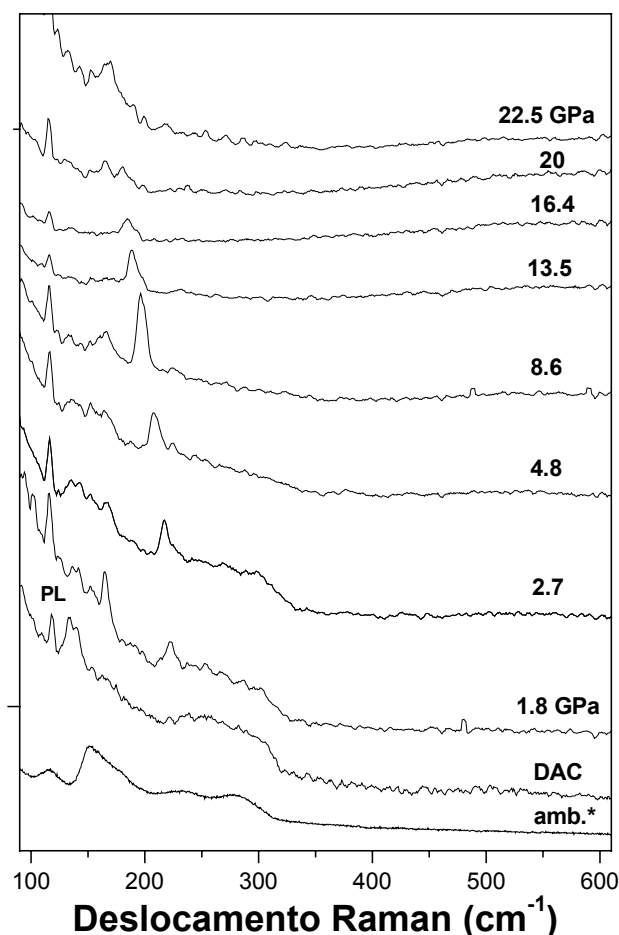


Figura 78: Espectros Raman da mistura Ga₅₀Se₅₀ moída 15 h em função da pressão.

Apesar de todas as dificuldades apresentadas, a análise dos espectros Raman da mistura GaSe moída 15 h a pressões de até 22.5 GPa mostra evidências da coexistência da fase

GaSe amorfa e Se na forma de cadeias lineares Se_n. A fase GaSe amorfa apresenta seus modos vibracionais colapsados formando uma banda larga que vai de 90 cm⁻¹ a 300 cm⁻¹, que com o aumento da pressão, se torna cada vez menos intensa e difusa. Dada a

intensidade dos sinais atribuídos ao Se e, principalmente a ausência de qualquer evidência da existência deste nas análises DSC, ratifica a suposta existência das pontes feitas de cadeias de Se ligando as unidades tetraédricas da liga amorfa $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ produzida pelo método de SM. Os estudos EXAFS e os ajustes dos padrões XRD usando RMC são apresentados em detalhe no ANEXO IV.

Os espectros obtidos a pressões superiores a 13.5 GPa apresentam mudanças importantes, como a ausência da banda larga contendo os modos da fase amorfa e o aumento do espalhamento próximo a excitatriz (linha do laser) devido à diminuição na rugosidade da amostra.

IV.2.2 Sistema Cu-Ti

A Figura 79 apresenta o diagrama de fases do sistema Cu-Ti.

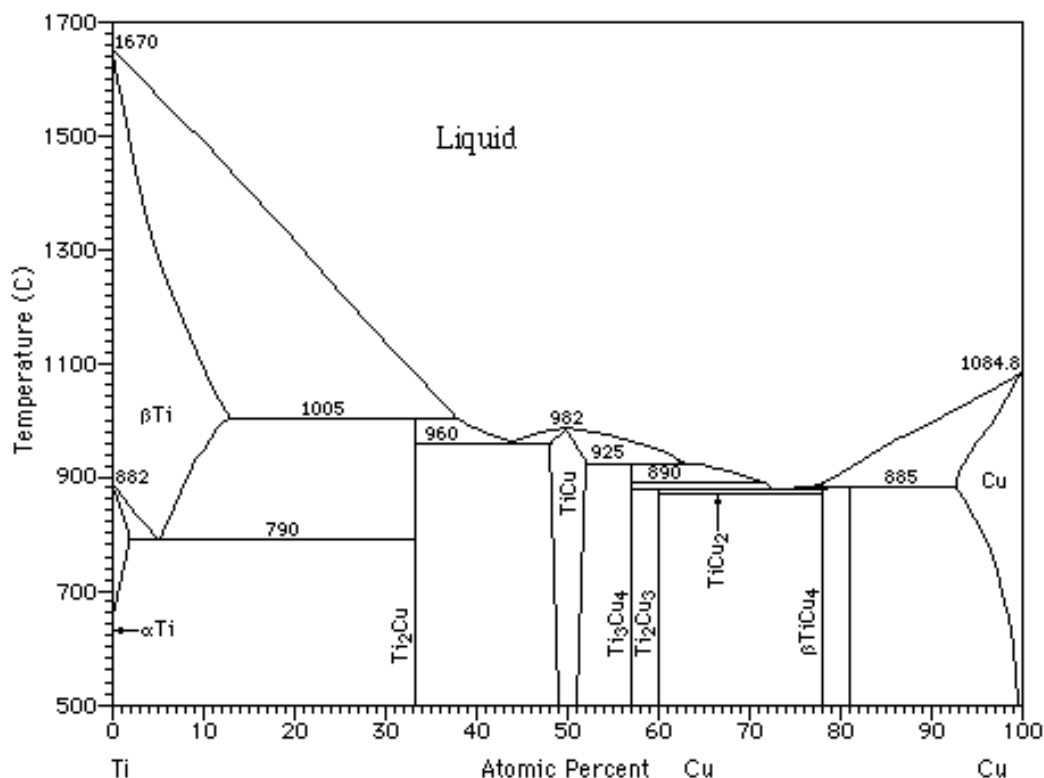


Figura 79: Diagrama de fases possíveis ao sistema Cu-Ti por técnicas baseadas em fusão.

a) $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$

Um dos estudos agregados a esta tese decorreu da síntese e caracterização estrutural de uma liga amorfa Cu-Ti, a qual foi produzida a partir da mistura $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ moída 15h. Este estudo complementou uma série de estudos que vinham sendo desenvolvidos no LSCM sobre as ligas amorfas MT-Ti produzidas por SM. Portanto,

esta seção apresenta uma breve comparação dos resultados XAS para a liga $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ com aqueles obtidos para as ligas $\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{40}$ [165], $\text{Co}_{57}\text{Ti}_{43}$ [166] e $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ [167], possibilitando desenvolver uma análise interessante sobre a influência do íon utilizado (Fe, Co, Ni ou Cu) na ordem química de curto alcance (CSRO).

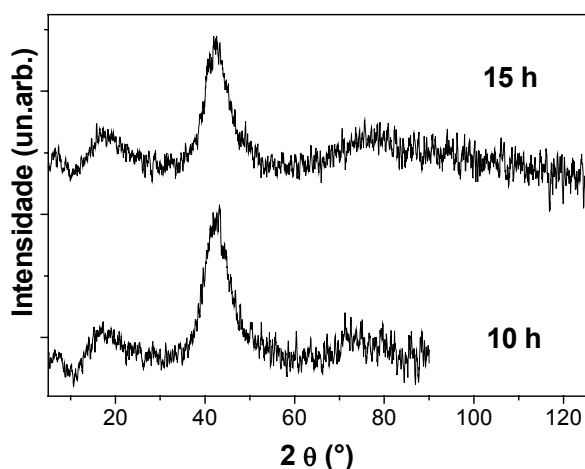
A tabela 12 mostra algumas informações cristalográficas relevantes para os estudos que seguem.

<i>Fase</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede (Å)</i>	<i>N pares distância</i>	<i>Cód./Ref.</i>	<i>T_f(°C)</i>
<i>Cu₄Ti₃</i>	I4/mmm	<i>a</i> =3.130 <i>c</i> =19.940		JCPDS/180460	925
<i>Cu₃Ti₂</i>	P4/nmm	<i>a</i> =3.130 <i>c</i> =13.950		JCPDS/180459	885
<i>Cu₂Ti</i>	Amm2	<i>a</i> =4.363 <i>b</i> =7.972 <i>c</i> =4.478	4 Cu-Cu 2.54(8) Å 5 Cu-Ti 2.5(6) Å 10 Ti-Cu 2.5(6) Å 2/2 Ti-Ti 2.93/3.32 Å	JCPDS/200371, TAPP	880
<i>Cu₄Ti</i>	Pnma	<i>a</i> =4.530 <i>b</i> =4.342 <i>c</i> =12.930		JCPDS/200370	885

Tabela 12: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Cu-Ti e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f)

Medidas de difração de raios-X

A Figura 80 mostra os padrões XRD da mistura $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ moída 10 h e 15 h. Os padrões aparecem bastante ruidosos e apenas duas bandas largas podem ser observadas nos dois padrões, os quais são praticamente idênticos. A ausência de linhas de difração



estreitas indica que nenhuma das fases cristalinas dos reagentes Cu e Ti permaneceram intactas e uma liga amorfa foi formada. Entretanto a existência de quantidades inferiores a 5 % de material na forma cristalina (possivelmente localizado em micro regiões) não pode ser descartada devido a limitações técnicas de detecção do equipamento usado (miniRigaku).

Figura 80: Padrão XRD da mistura $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ moída 10 h e 15 h.

Medidas de absorção de raios-X

A Figura 81 mostra os espectros XAS da mistura $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ moída 15 h nas bordas K do Cu e Ti. Nesta figura pode-se observar que os espectros possuem regiões espectrais bastante satisfatórias, alcançando entre 700 e 800 eV após as bordas de absorção. Os valores das bordas de absorção estão em acordo com aqueles obtidos para os materiais puros, indicando a inexistência de níveis de energia inferiores aos níveis elementares.

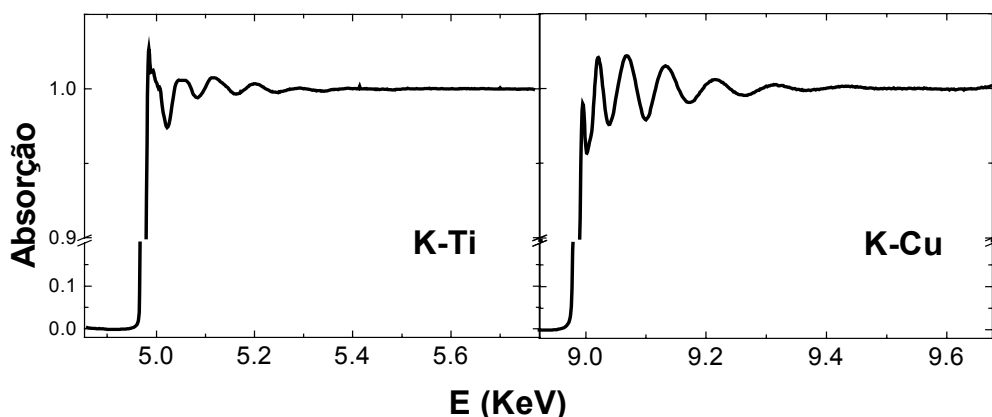


Figura 81: Espectros XAS da mistura $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ moída 15 h nas bordas K do Ti e Cu.

A Figura 82 mostra oscilações EXAFS $\chi(k)$ da liga amorfa $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ nas bordas K do Cu e Ti, as quais foram reduzidas à partir dos espectros XAS segundo os procedimentos descritos no ANEXO II.

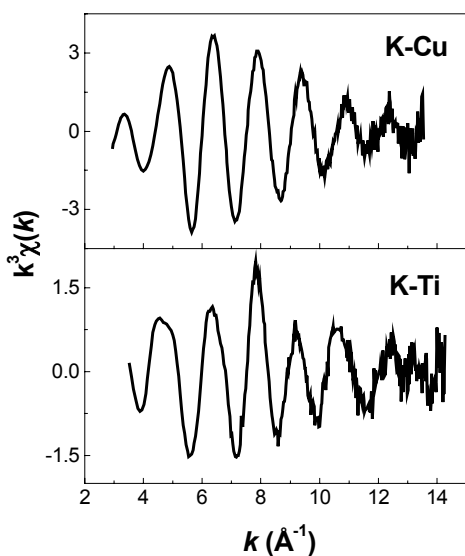
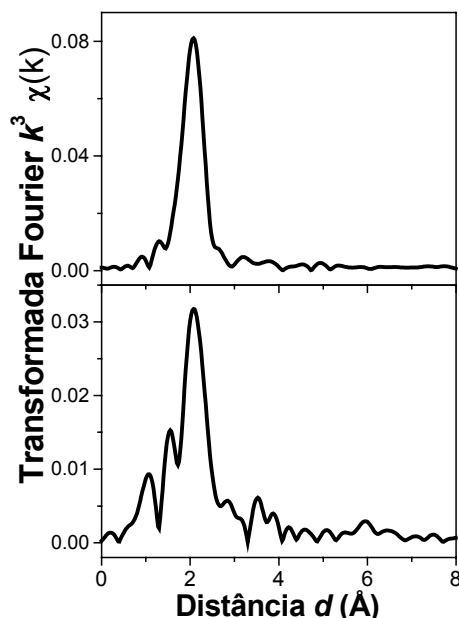


Figura 82 : Oscilações EXAFS $\chi(k)$ da liga amorfa $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ nas bordas K do Cu e Ti.

As transformadas de Fourier (Figura 83) foram obtidas no intervalo entre $3.25 - 13.6 \text{ \AA}^{-1}$ na borda do Cu e $3.50 - 14.5 \text{ \AA}^{-1}$ para a borda do Ti usando funções de Hanning como janelas de truncamento (detalhes no ANEXO II). As transformadas inversas, ou seja, o sinal $\chi(k)$ filtrado, foram obtidas

selecionando as contribuições das primeiras esferas de coordenação nos intervalos 1.30 – 2.67 Å (K-Cu) e 1.84 – 3.24 Å (K-Ti). Os ajustes dos sinais filtrados foram feitas considerando distribuições Gaussianas representando os pares homopolares e heteropolares. Os deslocamentos de fase e amplitude foram obtidos por cálculos *ab initio* (programa FEFF).

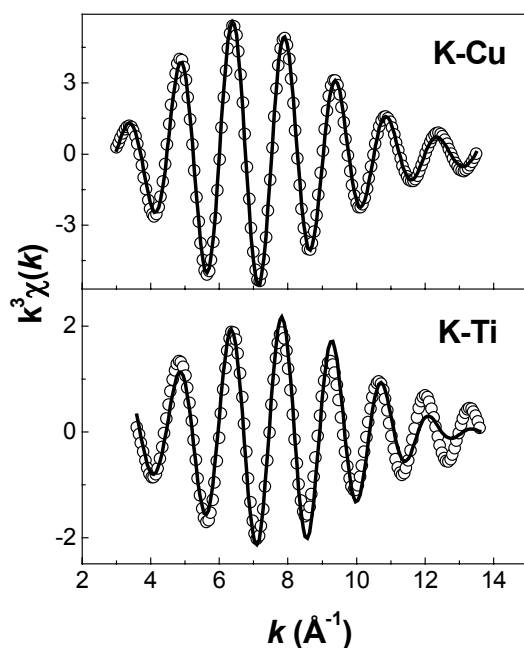
Figura 83: Funções transformada de Fourier da liga amorfa $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ nas bordas K do Cu (acima) e Ti.



A Figura 84 mostra os sinais EXAFS $\chi(k)$ filtrados da liga amorfa $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$. Os parâmetros estruturais extraídos dos ajustes são relacionados na Tabela 13. O número de pares Cu-Cu para a liga amorfa é um pouco maior que para o composto Cu_2Ti (Tabela 12), e a distância interatômica desses pares é menor que para o composto cristalino. À distância interatômica dos pares Cu-Ti na liga amorfa é maior que aquela encontrada para os pares Cu-Cu, e o número desses pares é praticamente a metade do valor visto para o cristal Cu_2Ti (Tabela 12). Os pares Ti-Ti da liga amorfa estão em menor quantidade e separados por distâncias menores se comparados com o composto Cu_2Ti (Tabela 12). Todas essas diferenças indicam que a estrutura local da liga amorfa $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ nada tem a ver com a ordem local do composto cristalino. Entretanto, os valores obtidos nesse estudo estão em acordo com aqueles publicados por Nakamura *et. al.* [168] para ligas Cu-Ti produzidas por SM e MM. Esses autores apresentam em torno de 2.5 pares Cu-Cu a 2.48 Å e cerca de 1 par Cu-Ti separado por 2.67 Å. Para uma liga $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ medida somente na borda K do Cu.

EXAFS				
Pares	Cu-Cu	Cu-Ti	Ti-Cu	Ti-Ti
N	4.6	2.1	3.7	2.6
R (Å)	2.45	2.65	2.65	2.82
σ^2 (Å x 10 ⁻²)	0.99	0.75	0.75	0.81

Tabela 13: Parâmetros estruturais da fase amorfa obtida da mistura $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ moída 15 h.



Vale salientar que a correlação entre os parâmetros EXAFS foi rigorosamente respeitada segundo as expressões que seguem.

$$\begin{aligned} c_i N_{ij} &= c_j N_{ji} \\ r_{ij} &= r_{ji} \\ \sigma_{ij} &= \sigma_{ji} \end{aligned} \quad \text{Eq.}$$

19

Figura 84 : Sinais EXAFS $\chi(k)$ filtrados da liga amorfa $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ nas bordas K do Cu e Ti. símbolos representam os sinais ajustados.

onde c_i é a concentração do átomo tipo i , N_{ij} é o número de átomos localizados a distância r_{ij} em torno do átomo i e σ_{ij} é a largura a meia-altura da Gaussiana.

Fe ₆₀ Ti ₄₀ [165]								
Pares	Fe-Fe		Fe-Ti		Ti-Fe		Ti-Ti	
<i>N</i>	0.9	5.9	3.3	1.4	5.0	2.1	3.6	0.3
<i>R</i> (Å)	2.48	2.49	2.54	2.66	2.54	2.66	2.82	3.07
σ ² (Å x 10 ⁻²)	1.43	12.01	24.00	12.14	24.00	12.14	6.04	1.00
Co ₅₇ Ti ₄₃ [166]								
Pares	Co-Co		Co-Ti		Co-Fe		Ti-Ti	
<i>N</i>	6.0		6.0		7.9		4.9	
<i>R</i> (Å)	2.50		2.52		2.52		2.98	
σ ² (Å x 10 ⁻²)	1.45		4.57		4.57		1.36	
Ni ₆₀ Ti ₄₀ [167]								
Pares	Ni-Ni		Ni-Ti		Ti-Ni		Ti-Ti	
<i>N</i>	8.8		5.2		7.9		5.5	
<i>R</i> (Å)	2.58		2.55		2.55		2.93	
σ ² (Å x 10 ⁻²)	2.03		0.33		0.33		0.003	

Tabela 14 : Parâmetros estruturais das fases amorfas $\text{MT}_{-60}\text{Ti}_{-40}$ obtidas por SM no LSCM (MT=Fe, Co, Ni).

A ordem química de curto alcance (CSRO) da liga amorfa $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ pode ser estimada usando o parâmetro Warren generalizado α_W [169].

$$\alpha_W = 1 - \frac{N_{12}}{c_2 N_i} = 1 - \frac{N_{21}}{c_1 N_i} \quad (\text{Eq. 20})$$

onde N_{ij} são os números de coordenação

$$N_i = \sum_j N_{ij} \quad (\text{Eq. 21})$$

e

$$N = c_1 N_2 + c_2 N_1 \quad (\text{Eq. 22})$$

O parâmetro α_W é nulo para uma distribuição aleatória. Se existir uma preferência para pares heteropolares (homopolares) α_W é negativo (positivo). O valor encontrado neste estudo foi $\alpha_W = 0.1$. Este valor está de acordo com os resultados publicados por Nakamura *et. al.* [168] que mostra ainda uma evolução interessante do parâmetro α_W (CSRO) com a concentração de Cu na liga, a qual mostra um decréscimo na CSRO com aumento da concentração de Cu. Na Ref. [168] pode-se ver ainda uma comparação de amostras feitas por RSP e SM. A CSRO das amostras feitas por RSP são sempre negativos, enquanto que as amostras feitas por SM passam de valores negativos de α_W para valores positivos com o aumento da concentração de Cu.

Fazendo um rápido paralelo com os resultados EXAFS reportados para outras ligas amorfas TM-Ti ($\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{40}$, $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ e $\text{Co}_{57}\text{Ti}_{43}$) produzidas por SM no LSCM, mostrados na Tabela 14, foi constatado que há uma diminuição na distância interatômica TM-Ti como função do número atômico (Z) do TM e este efeito pode estar relacionado com a CSRO. Assim, pode-se concluir que a correlação entre pares heteropolares da liga amorfa com Co é dominante, enquanto que para aquelas contendo Ni ou Cu as correlações homopolares tornam-se mais importantes. A exceção fica por conta da liga $\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{40}$, que não apresenta distâncias Fe-Ti menores que para os pares Co-Ti da liga $\text{Co}_{57}\text{Ti}_{43}$ e as correlações homopolares são dominantes. Isso pode ser explicado pela observação de Fe não reagido nas medidas Mössbauer da liga $\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{40}$ [165]. Entretanto, a interpretação da diminuição da CSRO com aumento de Z foi confirmada por ajustes RMC dos padrões XRD de algumas das amostras citadas. Além disso, esse efeito já é bastante documentado na literatura para ligas amorfas produzidas por solidificação rápida (*melting quenching*) [170].

IV.2.3 Sistema Co-Nb

O sistema Co-Nb tem sido bastante estudado devido a suas propriedades magnéticas [171]. Muitos pesquisadores têm investigado seu diagrama de fases em equilíbrio. Este mostra três fases estáveis e homogêneas Co_7Nb_6 , $\alpha\text{-Co}_2\text{Nb}$ e Co_3Nb , além disso, há registros de pelo menos uma liga de alta temperatura $\beta\text{-Co}_2\text{Nb}$ [172]. Recentemente, alguns autores, como Hari Kumar et al. [173] têm reinvestigado o diagrama de fases do Co-Nb, especialmente no âmbito das fases de alta temperatura.

Além das técnicas convencionais de produção de ligas de Co-Nb, descrita na Ref. [172], filmes amorfos têm sido produzidos por mistura de multicamadas usando feixes de íons (IM) [171]. A região de concentrações onde a amorfização ocorre vai de 23 at.% até 80 at.% Co. Ainda na Ref. 2 os autores mostram que o crescimento de tais filmes amorfos pode ser induzido pela técnica de deposição de feixe de íons assistida (IBAD).

A Figura 85 apresenta o diagrama de fases para o sistema Co-Nb.

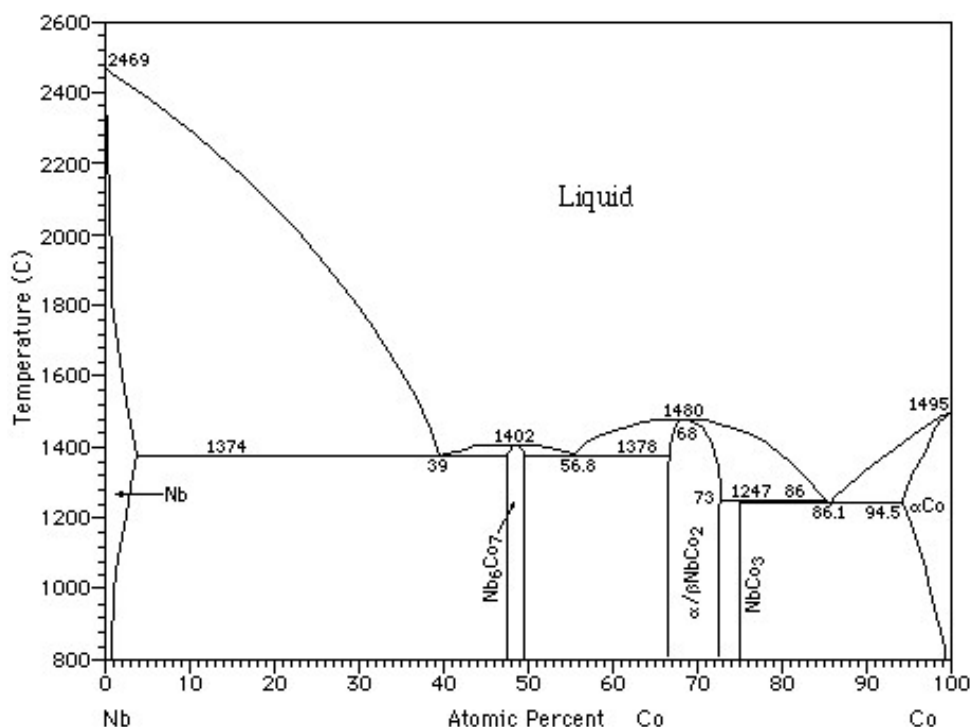


Figura 85: Diagrama de fases possíveis ao sistema Co-Nb por técnicas baseadas em fusão.

Para ligas com calor de mistura negativo a formação de fases tem sido explicada pela reação de interdifusão das componentes durante o processo de SM [2, 37]. Para entender a formação de ligas amorfas e cristalinas duas considerações chave têm que ser avaliadas: (i) os dois elementos têm que ter calores de mistura negativos de grande

magnitude, e (ii) um dos elementos deve ser um difusor verdadeiramente rápido (para formar ligas amorfas). Além disso, os dois elementos devem ter coeficientes de difusividade semelhantes, uma vez que a formação de fases cristalinas requer a difusão simultânea das duas componentes envolvidas [174]. De acordo com F. Zeng et al [171], o calor de mistura da liga $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ é aproximadamente -12 kJ/mol. Além disso, a razão entre os raios atômicos do Co e do Nb é igual a 0.886, o que sugere o Co como sendo o difusor rápido.

<i>Fase</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede (Å)</i>	<i>N pares distância</i>	<i>Cód./Ref.</i>	<i>T_f(°C)</i>
Co_7Nb_6	R-3m	$a=4.929$ $c=26.300$	4(6) Co-Co 2.46(7) Å 6(7) Co-Nb 2.7(9) Å 6 Nb-Co ~2.7(8) Å 2(3) Nb-Nb ~2.7(8) Å	[172], TAPP	1402

Tabela 15: Dados cristalográficos das fases cristalinas estudadas no sistema Co-Nb e suas respectivas temperaturas de fusão (T_f)

Recentemente, De Lima et al [174] propôs um modelo termodinâmico para estudar a formação de ligas por SM a partir da mistura de fases cristalinas elementares de metais na forma de pó. Neste modelo, assume-se que a mistura de componentes interfaciais dos elementos no compósito em forma de pó ultrafino, formado durante a moagem, pode ser tratada como uma solução ideal, apesar de se tratar de um sistema de fases no estado sólido. Este modelo permite estimar a energia de ativação necessária para disparar o processo de difusão responsável pela migração do arranjo atômico e pela nucleação de fases, bem como, o crescimento de grãos e da migração atômica na componente interfacial.

Usando o modelo descrito acima [174], as curvas de energia livre de Gibbs em função do volume relativo (ocupado pela solução sólida) para o Co e para o Nb (com dimensões físicas nanométricas) foram traçadas. Através dessas curvas determinou-se um mínimo local de energia para cada elemento: $(\Delta V/V_0)_{\text{Co}} = 0.410$ e $(\Delta V/V_0)_{\text{Nb}} = 0.443$. Logo, a temperatura ambiente, para ocorrer uma transição de fase cristalina, os átomos Co e Nb localizados na componente interfacial precisam de energias de ativação da ordem de $1055 \cdot 10^{-19}$ J/at (~ 0.0658 eV) e $0.2876 \cdot 10^{-20}$ J/at (~ 0.01795 eV), respectivamente. Assim, de acordo com o modelo termodinâmico proposto na Ref [174] a formação de ligas $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$ amorfas deve acontecer quando $0.05 < x < 0.85$, pois é nesse intervalo que ocorrem as menores energias de ativação do sistema. A literatura

suporta esta afirmação, uma vez que a preparação de ligas de Co-Nb por SM só ocorrem para ligas ricas em Co [175].

a) $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$

Simulação AHS do padrão XRD

A Figure 86 mostra o fator de estrutura $S(k)$ extraído do padrão XRD de alta resolução da mistura $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ moída 37 h e a simulação AHS (símbolos). Ela mostra um pico principal em 2.8 \AA^{-1} , uma banda larga entre 3.7 \AA^{-1} e 6.0 \AA^{-1} formada por dois picos em 4.7 \AA^{-1} e 5.5 \AA^{-1} , e um quarto pico em 6.7 \AA^{-1} . Nenhuma contribuição residual dos elementos puros ou de uma possível fase cristalina foi detectada, indicando a boa homogeneidade da fase amorfa.

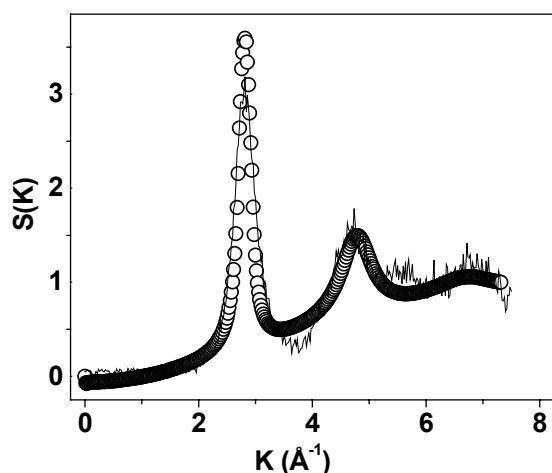


Figura 86: Fator de estrutura $S(k)$ extraído do padrão XRD da mistura $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ moída 37 h. Linha sobreposta representa o fator de estrutura simulado pelo método AHS.

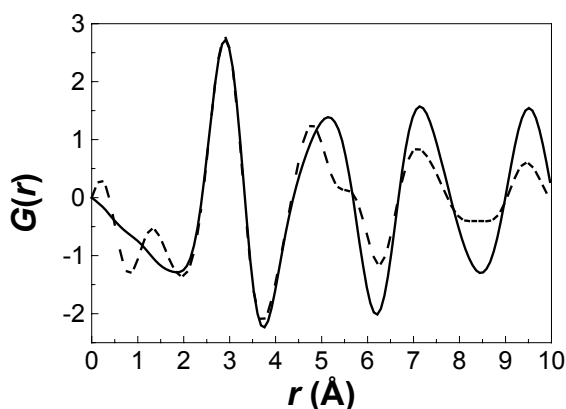
A estrutura atômica local da fase $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ amorfa foi estudada através de simulações usando o modelo de esferas rígidas (AHS). O modelo AHS forneceu as funções parciais $S^{\text{AHS}}_{ij}(K)$ e $G^{\text{AHS}}_{ij}(r)$ para uma liga de composição igual a da mistura moída

($\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$). A fração de empacotamento e constante de atenuação (efeitos térmicos) usadas foram 0.725 e 0.068 \AA^2 , respectivamente. A Figure 87 mostra as funções distribuição radial $G(r)$ experimental e calculada pelo modelo AHS $G^{\text{AHS}}(r)$. A concordância entre os sinais experimental e calculado foi boa no primeiro pico e ruim para os demais, pois o modelo AHS não reproduz as interações de médio alcance (incluindo segundos e terceiros vizinhos). Isto se deve ao fato de que o modelo AHS foi desenvolvido para investigar a estrutura atômica de ligas vítreas (amorfas) no estado líquido e, quando a ordem química de curto alcance (CSRO) se torna mais forte, o modelo não é mais capaz de descrever corretamente a estrutura atômica. Portanto, as discrepâncias entre o sinal experimental e o do modelo AHS se devem a existência de

CSRO na liga amorfa $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ produzida por SM. Esta ordem química CSRO não parece ser muito forte pois as diferenças entre os sinais também não são tão grandes.

Os parâmetros estruturais obtidos para liga amorfa $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ usando o modelo AHS são relacionados na Tabela 16. Os parâmetros obtidos pelo método RMC também aparecem nesta tabela. Os resultados do modelo AHS apresentam boa concordância com aqueles obtidos por RMC, porém nenhum deles se aproxima dos parâmetros estruturais do composto cristalino com composição química mais próxima Co_6Nb_7 (ver Tabela 15) As principais diferenças estão nos pares Nb-Nb que parecem contribuir discretamente para o fator de estrutura do composto cristalino, enquanto que para a liga amorfa esses pares são majoritários.

A densidade da liga amorfa pode ser calculada a partir de um ajuste linear da região de r pequeno da função $G(r)$. Os valores obtidos para a liga $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ foram $\rho_0 =$



0.0600 átomos \AA^{-3} e $\rho^{\text{AHS}} = 0.0611$ átomos \AA^{-3} , para as funções experimental e calculada pelo modelo AHS, respectivamente, enquanto que a média ponderada é $\langle \rho \rangle = c_{\text{Nb}}\rho_{\text{Nb}} + c_{\text{Co}}\rho_{\text{Co}} = 0.0606$ átomos \AA^{-3} . A densidade do cristal Co_7Nb_6 , cuja composição química mais se aproxima da mistura estudada, é 8.729g/cm^3 .

Figura 87: Funções distribuição radial $G(r)$ experimental (linha tracejada) e calculada pelo modelo AHS $G^{\text{AHS}}(r)$ (linha cheia).

AHS				
Pares	Co-Co	Co-Nb	Nb-Co	Nb-Nb
N	2.5	8.6	2.9	10.1
r (Å)	2.60	2.83	2.83	2.98
RMC [176]				
Pares	Co-Co	Co-Nb	Nb-Co	Nb-Nb
N	3.0	9.4	3.1	9.7
r (Å)	2.70	2.75	2.75	2.93

Tabela 16: Parâmetros estruturais da liga amorfa $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$.

A ordem química de curto alcance (CSRO) da liga amorfa $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ foi estimada usando o parâmetro Warren generalizado α_{W} e o valor encontrado foi $\alpha_{\text{W}}^{\text{AHS}} = 0.0108$,

diferente daquele encontrado por RMC [176] ($\alpha_w^{\text{RMC}} = -0.0027$). Logo, apesar da discrepância entre os valores de α_w , deve-se notar que ambos são extremamente pequenos, o que mostra que a CSRO na liga amorfa $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ é fraca.

A seguir é apresentado um quadro resumido (Tabela XX) das amostras produzidas por Síntese Mecânica durante os trabalhos dessa tese e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades físicas das mesmas. Em seguida são descritas algumas das informações que podem ser extraídas de cada uma das técnicas experimentais.

<i>Amostras</i>	<i>Técnicas Experimentais</i>							
	<i>XRD</i>	<i>DSC</i>	<i>EDX</i>	<i>RS</i>	<i>MS</i>	<i>XAS</i>	<i>TEM</i>	ΔP
<i>Fe₂₅Se₇₅</i>	Nc	X	X	X	X	X		XAS, RS
<i>Fe₇₅Se₂₅</i>	Nc	X	X	X	X			RS
<i>Co₂₅Se₇₅</i>	Nc	X	X	X				
<i>Co₇₅Se₂₅</i>	Nc	X	X	X	X			
<i>Ni₂₅Se₇₅</i>	Nc	X	X	X		X	X	XAS, RS
<i>Ni₇₅Se₂₅</i>	Nc	X	X	X	X	X	X	XAS, RS
<i>ZnSe</i>	Nc	X	X	X		X		XAS, RS
<i>Ga₂₀Se₈₀</i>	A	X		X				
<i>Ga₄₀Se₆₀</i>	Nc	X		X				RS
<i>GaSe</i>	A	X	X	X		X		RS
<i>Cu₆₄Ti₃₆</i>	A		X			X		
<i>Co₂₅Nb₇₅</i>	A	X	X					
<i>Ge₃₀Se₇₀</i>	A			X				
<i>Ge₂₀Se₈₀</i>	A			X				

Tabela 17: Sumário dos resultados obtidos com os trabalhos desenvolvidos para essa tese de Doutorado. Onde: *Nc* indica predominância de material *nanocristalino*, *A* indica predominância de material amorfo e, X é um marcador indicando o uso da técnica.

Abaixo, seguem, de forma sucinta, as informações que podem ser exploradas com cada técnica:

Difração de raios-X (*XRD*) : caracterizar como tendo uma estrutura cristalina (*Nc*), amorfa (*A*), ou parcialmente amorfizada. Dos espectros XRD faz-se o refinamento da estrutura através do método Rietveld [12], o qual fornece os parâmetros de rede refinados, densidade, tamanho de cristalito (usando largura de linha a meia altura e a Eq. 3).

Calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) : detectar a presença de fase amorfa, identificar decomposições e/ou transições de fases cristalinas, medir as variações de calor (entalpia) associadas com as decomposições e/ou transições de fases

e, calcular a energia de ativação necessária para promover a cristalização da fase amorfa.

Fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDX) : estimar a concentração dos elementos químicos usados na fabricação da liga e também seus possíveis contaminantes.

Espectroscopia Raman (RS) : identificar os modos vibracionais associados a fase final obtida, ativação de modos vibracionais por desordem química e estrutural, modos vibracionais associados aos reagentes químicos iniciais quando ocorrer a presença de reagentes químicos não reagidos na amostra final, etc.

Espectroscopia Mössbauer (MS) : determinar o caráter magnético da amostra contendo Fe, determinando assim o ambiente químico e a configuração estrutural de seus vizinhos. No caso de ligas sem Fe, serve para determinar a presença de contaminantes e seu comportamento químico e estrutural

Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) : obter o número de primeiros vizinhos e suas distâncias interatômicas em relação ao átomo central, além do fator de desordem estática e dinâmica (Debye-Waller).

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) : captação de imagens que permitem estimar o tamanho de cristalito, micro-análise química (EDX) permite traçar um mapa da distribuição atômica nas amostras e identificar as micro-regiões de maior concentração de contaminantes. Além da difração de elétrons, que permite coletar informações sobre o ponto de vista estrutural (cristalino e/ou amorfo).

Ensaio em altas pressões (ΔP) : estudo de transições de fase induzidas por pressão, evolução das distâncias interatômicas (ajuste equação de estado), determinação de módulo de *Bulk*, etc.

Artigos completos publicados em periódicos

1.
CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., MACHADO, K. D., ITIE, J. P., POLIAN, A.
EXAFS and Raman studies of mechanical alloyed Ni₂₅Se₇₅ mixture under high-pressure conditions.
Journal of Solid State Chemistry. v.178, p.93 - 99, 2005.
2.
MACHADO, K. D., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., **CAMPOS, C. E. M.**, GASPERINI, A. A. M., SOUZA, M., SOUZA, S. M., MAURMANN, C. E., PIZANI, P. S.
'Reverse Monte Carlo Simulations and Raman Scattering of an Amorphous GeSe₄ Alloy Produced by Mechanical Alloying. Solid State Communications. v.133, p.411 - 416, 2004.
3.
MACHADO, K. D., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., **CAMPOS, C. E. M.**
Comparison among the local atomic order of amorphous TM-Ti alloys. European Physical Journal B. , v.37, p.421 - 424, 2004.
4.
MACHADO, K. D., JOVARI, P., **CAMPOS, C. E. M.**, LIMA, J. C., GRANDI, T. A.
Extended x-ray absorption fine structure, x-ray diffraction and reverse Monte Carlo studies of an amorphous Ga₅₀Se₅₀ alloy produced by mechanical alloying. Journal of Physics Condensed Matter. grã-bretanha: , v.16, p.581 - 590, 2004.
5.
CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., MACHADO, K. D., GRANDI, T. A., DRAGO, V., PIZANI, P. S.
Hexagonal CoSe formation in mechanical alloyed Co₇₅Se₂₅ mixture. Solid State Communications. , v.131, p.265 - 270, 2004.
6.
MACHADO, K. D., LIMA, J. C., **CAMPOS, C. E. M.**, GRANDI, T. A., GASPERINI, A. A. M.
Modeling the atomic structure of an amorphous Co₂₅Nb₇₅ alloy produced by mechanical alloying using an additive hard sphere model and RMC simulations. Chemical Physics Letters. , v.384, p.386 - 390, 2004.
7.
CAMPOS, C. E. M., DRAGO, V., LIMA, J. C., MACHADO, K. D., GRANDI, T. A.
Mössbauer and Magnetization Studies on Fe₂₅Se₇₅ Iron Selenides Produced by Mechanical Alloying. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. , v.269, n.1, p.6 - 14, 2004.
8.
CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., MACHADO, K. D., GRANDI, T. A., PIZANI, P. S.
Optical phonons in mechanical alloyed Zn₅₀Se₅₀ mixture. Vibrational Spectroscopy. , v.36, n.1, p.117 - 121, 2004.
9.
CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., MACHADO, K. D., ITIE, J. P., POLIAN, A.
Pressure-induced effects on the structural properties of iron selenides produced by mechano-synthesis. Journal of Physics Condensed Matter. , v.16, p.8485 - 8491, 2004.
10.
MACHADO, K. D., LIMA, J. C., **CAMPOS, C. E. M.**, GRANDI, T. A.
Reverse Monte Carlo simulations, Raman scattering, and thermal studies of an amorphous Ge₃₀Se₇₀ alloy produced by mechanical alloying. Journal of Chemical Physics. , v.120, 2004.
11.
MACHADO, K. D., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., **CAMPOS, C. E. M.**, MAURMANN, C. E., GASPERINI, A. A. M., SOUZA, M., PIMENTA, A. F.
Structural study of Cu(2-x)Se alloys produced by mechanical alloying. Acta Crystallographica Section

B-Structural Science. , v.60, p.282 - 286, 2004.

12.

CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., MACHADO, K. D., PIZANI, P. S., HINRICHS, R. Structural, thermal and optical studies of Ni₃Se₂ compound produced by Mechanical Alloying. Solid State Ionics. , v.168, n.1-2, p.205 - 210, 2004.

13.

GRANDI, T. A., LIMA, J. C., **CAMPOS, C. E. M.**, MACHADO, K. D., FRAGA, G. L. F. Study of amorphous Co₅₆Nb₂₂Sn₂₃ alloy prepared by mechanical. Journal of Non-Crystalline Solids. , v.347, n.1, p.262 - 267, 2004.

14.

CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., MACHADO, K. D., DRAGO, V., PIZANI, P. S. XRD, DSC, MS and RS studies of Fe₇₅Se₂₅ iron selenide prepared by mechano-synthesis. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. , v.270, n.1, p.89 - 98, 2004.

15.

MACHADO, K. D., LIMA, J. C., **CAMPOS, C. E. M.**, GRANDI, T. A. Aging of a nanostructured Zn₅₀Se₅₀ alloy produced by mechanical alloying. Solid State Communications. , v.127, n.7, p.477 - 481, 2003.

16.

LIMA, J. C., MACHADO, K. D., DRAGO, V., GRANDI, T. A., **CAMPOS, C. E. M.**, D. M. Trichês EXAFS, X-ray diffraction and Mossbauer studies of an amorphous Fe₆₀Ti₄₀ alloy produced by mechanical alloying. Journal of Non-Crystalline Solids. , v.318, n.1-2, p.121 - 130, 2003.

17.

CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., MACHADO, K. D. GaSe formation by mechanical alloying Ga₅₀Se₅₀ mixture. Solid State Communications. , v.126, n.11, p.611 - 615, 2003.

18.

CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., MACHADO, K. D., PIZANI, P. S., HINRICHS, R. Nucleation and growing of nanocrystalline pyrite nickel diselenide by mechanical alloying. Solid State Communications. , v.128, n.6-7, p.229 - 234, 2003.

19.

MACHADO, K. D., LIMA, J. C., **CAMPOS, C. E. M.**, GRANDI, T. A., D. M. Trichês EXAFS, x-ray diffraction, and reverse Monte Carlo simulations of an amorphous Ni₆₀Ti₄₀ alloy produced by mechanical alloying. Physical Review B. , v.66, p.94205 - , 2002.

20.

CAMPOS, C. E. M., PIZANI, P. S. Morphological studies of annealed GaAs and GaSb surfaces by micro-Raman spectroscopy and EDX microanalysis. Applied Surface Science. , v.200, n.1-4, p.111 - 116, 2002.

21.

CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., GRANDI, T. A., MACHADO, K. D., PIZANI, P. S. Structural studies of cobalt selenides prepared by mechanical alloying. Physica B. , v.324, n.1-4, p.409 - 418, 2002.

22.

CAMPOS, C. E. M., LIMA, J. C., MACHADO, K. D., GRANDI, T. A., PIZANI, P. S. Structural studies of iron selenides prepared by mechanical alloying. Solid State Communications. , v.123, n.3, p.179 - 184, 2002.

Capítulo V

Conclusões

Nesse trabalho de tese de doutoramento foram produzidos *nanomateriais* (tanto cristalinos quanto amorfos) por Síntese Mecânica e suas propriedades físicas, em condições ambiente e, em alguns casos, sob altas pressões foram avaliadas através das seguintes técnicas experimentais utilizadas nos trabalhos dessa tese foram: difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura, fluorescência de raios-X com energia dispersiva, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, absorção de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, ajustes dos difratogramas pelo método Rietveld, e ensaios em altas pressões usando cela diamante (espectroscopia Raman e de absorção de raios-X). As seguintes ligas binárias foram produzidas e apresentadas nessa tese: $MT_{25}Se_{75}$, $MT_{75}Se_{25}$ ($MT = Fe, Co \text{ e } Ni$), $ZnSe$, $Ga_{20}Se_{80}$, $GaSe$, $Cu_{36}Ti_{64}$, $Co_{25}Nb_{75}$, e $Co_{25}Nb_{75}$, e suas propriedades físicas mostraram ligeiros desvios com relação àquelas das ligas de mesma composição química produzidas por outros métodos de síntese.

As observações mais interessantes deste trabalho com relação as ligas *nanocristalinas* foram:

1. o tamanho médio de cristalito medido através da análise dos resultados de difração de raios-X foi da ordem de alguns nanômetros (em acordo com os tamanhos determinados por microscopia eletrônica), e
2. transições de fases estruturais foram observadas com o aumento do tempo de moagem, as quais quase sempre foram acompanhadas por variações na composição química das fases formadas, por exemplo, para os sistemas MT-Se ($MT=Fe, Co \text{ e } Ni$) as transformações seguiram a seguinte sequência com o aumento do tempo de moagem: $MTSe_3 \rightarrow MTSe_2 \rightarrow MTSe$.

Já no que concerne os sistemas amorfos produzidos nessa tese observou-se:

1. a existência de pontes de Se ligando as unidades fundamentais tetraédricas dos vidros chalcogênicos ($Ga_{1-x}Se_x$ e $Ge_{1-x}Se_x$);
2. desvios na ordem química de curto alcance (CSRO) dos sistemas Cu-Ti e Co-Nb em função do método de fabricação, e
3. a presença de óxidos como possíveis estabilizadores das fases amorfas $Ge_{1-x}Se_x$.

Para tempos de processamento estendidos ($> 50 \text{ h}$) foram observados níveis importantes de contaminação devido a interação da amostra com substâncias provenientes do meio de moagem (ferramentas e/ou atmosfera). A existência desses contaminantes (Fe, Cr, Ni e O) e a sua interação com a mistura inicial podem justificar a estabilização de fases

nanocristalinas com composições químicas bem diferentes daquelas planejadas no início dos trabalhos de fabricação. A contaminação é um aspecto negativo, indesejável e difícil de evitar na Síntese Mecânica. Muitas alternativas de minimização/solução deste tipo de problema foram descritas no Capítulo II dessa tese.

Os ensaios sob altas pressões permitiram verificar a influência da redução do tamanho de cristalitos nas transições de fase induzidas por pressão, bem como para estimar este parâmetro termodinâmico no processo de Síntese Mecânica. À partir dos resultados desses ensaios verificou-se:

1. grande estabilidade das estruturas *nanocristalinas* $MT_{1-x}Se_x$ produzidas por Síntese Mecânica à pressões hidrostáticas de até ~20 GPa e, no caso da transição de fase semicondutor-metal da liga *nanocristalina* ZnSe, o aumento de ~2 GPa na pressão de transição (com relação ao material massivo) pode estar relacionado com a diminuição do tamanho de cristalito;
2. a estabilidade das estruturas formadas sugere que durante a moagem as reações de estado sólido acontecem devido a pressões hidrostáticas superiores a 20 GPa. No entanto, as compressões não são hidrostáticas na situação real de moagem, provavelmente existe a ação conjunta da pressão com outros parâmetros, como a temperatura, por exemplo. Apesar de não serem totalmente conclusivos, os resultados desses ensaios permitiram criar novas perspectivas de estudos futuros visando melhor entender, do ponto de vista termodinâmico, os mecanismos físicos da Síntese Mecânica;
3. a combinação das técnicas de absorção de raios-X e espectroscopia Raman é fundamental para a correta determinação das estruturas presentes nas amostras sob altas pressões, por exemplo, a observação do Se não reagente (através dos seus modos vibracionais) nas ligas $Ni_{25}Se_{75}$ e ZnSe submetidas à altas pressões reforça especulações que sugerem a dispersão deste elemento nas componentes interfaciais dos *nanocristalitos* de $NiSe_2$ e ZnSe;
4. partículas de Se formam/possuem estruturas em forma de cadeias (Se_n) e possuem dimensões nanométricas em altas pressões. Entretanto, a nucleação/aglomeração de Se *nanocristalino* induzida por foto-aquecimento ou pressão é um fenômeno que não pode ser totalmente excluído e impossibilita a descrição precisa do Se não reagente em condições ambiente.
5. tanto o tamanho de cristalitos quanto a pressão de transição semicondutor-metal da liga ZnSe podem ser ajustados através de tratamentos térmicos.

6. possibilidade do aprofundamento no estudo das propriedades dinâmicas das ligas produzidas, como por exemplo, a determinação das contribuições anarmônicas à dispersão dos fônons das estruturas em questão.

A combinação de técnicas experimentais foi de grande importância na caracterização dos *nanomateriais* produzidos e possibilitou ao autor dessa tese uma ampla experiência sobre o uso e interpretação dos resultados extraídos das mesmas. Os resultados obtidos nestes trabalhos de doutoramento foram publicados em mais de seis revistas científicas diferentes, todas de circulação internacional, além de terem sido apresentados em pelo menos uma dezena de eventos nacionais e internacionais, impulsionando a divulgação das atividades desenvolvidas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (DF/UFSC) tanto no cenário nacional quanto internacional.

Perspectivas

- i) Publicação de resultados do estudo das propriedades estruturais das ligas *nanocristalinas* $\text{Ni}_{75}\text{Se}_{25}$ e ZnSe sob pressão,
- ii) Estudos da estrutura de ligas semicondutoras *nanocristalinas* Cd-Te e Cd-Se produzidas por SM usando a combinação das técnicas XRD, XAS e RS em condições ambiente e sob altas pressões,
- iii) Estudo estrutural de ligas *nanovítreas* usando difração de raios-X anômalos, difração de nêutrons e ajustes RMC, e
- iv) Participar da implementação da estação experimental para realizar pesquisas em condições extremas (pressão e temperatura) na linha XAS dispersiva do LNLS.

ANEXO I: Fator de estrutura e função distribuição radial

Fator de estrutura é a função de onda dos raios-X “refletidos” pelo plano ($h k l$) de uma cela unitária de um determinado cristal. O seu módulo dá a razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano ($h k l$) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições.

O fator de estrutura Faber-Ziman $S(K)$ [177] é obtido a partir da intensidade por átomo $I_a(K)$ usando a equação

$$S(K) = \frac{I_a(K) - [\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2]}{\langle f \rangle^2} \quad (\text{Eq. 23})$$

Considerando que $S(K)$ pode ser escrito como uma soma ponderada de suas contribuições parciais, pode-se escrever que:

$$S(K) = \sum_i \sum_j W_{ij}(K) S_{ij}(K) \quad (\text{Eq. 24})$$

onde

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(K) f_j(K)}{\langle f(K) \rangle^2} \quad (\text{Eq. 25})$$

e

$$\langle f(K) \rangle^2 = \left(\sum_i c_i f_i \right)^2 \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\langle f^2(K) \rangle = \sum_i c_i f_i^2 \quad (\text{Eq. 27})$$

onde $K = (4\pi/\lambda) \sin\theta$, c é a concentração, f é o fator de espalhamento atômico, $S_{ij}(K)$ são os fatores de estrutura parciais.

Submetendo a função $S(K)$ a uma transformada de Fourier, a função de distribuição atômica reduzida, $G(r)$, e as função de distribuição radial, $RDF(r)$, são obtidas e escritas como:

$$G(r) = (2/\pi) \int_0^\infty K [S(K) - 1] \sin(Kr) dK \quad (\text{Eq. 28})$$

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + r G(r) \quad (\text{Eq. 29})$$

onde ρ_0 é a densidade atômica da liga (em átomos/Å³).

O mesmo procedimento pode ser adotado para se obter as funções $G_{ij}(r)$ e $RDF_{ij}(r)$ parciais, as quais são escritas como

$$G_{ij}(r) = (2/\pi) \int_0^{\infty} K[S_{ij}(K) - 1] \sin(Kr) dK \quad (\text{Eq. 30})$$

$$RDF_{ij}(r) = 4\pi r^2 c_j \rho_0 + r c_j G_{ij}(r) \quad (\text{Eq. 31})$$

As distâncias interatômicas e números de coordenação do cristal estudado são obtidos a partir dos valores máximos e da integração dos picos nas funções $G_{ij}(r)$ e $RDF_{ij}(r)$ parciais, respectivamente. Toda esses calculos podem ser aplicados ao estudo de amorfos, a grande diferença, e dificuldade, nesse caso é o alargamento dos picos das funções $G_{ij}(r)$ e $RDF_{ij}(r)$ parciais, e a pouca intensidade dos picos referentes a segunda e terceira esfera de coordenação. Portanto, a análise do fator de estrutura de um amorfo dará informações somente sobre a primeira esfera de coordenação, o que diga-se de passagem é muito, considerando que todas as propriedades físicas estão diretamente correlacionadas com a ordem da estrutura local desses materiais.

ANEXO II: Tratamento de dados XAS

O tratamento de dados provenientes de medidas de absorção de raios-X (XAS) foi feito usando os programas CDXAS [111] e WinXAS [178]. Os procedimentos de análise adotados foram os seguintes:

1) Conversão das unidades da abscissa de posição (em pixels) para energia (em eV). Isto é feito comparando espectros padrão (geralmente folhas metálicas) obtidos no sistema clássico com aquele obtido no sistema dispersivo. Os pontos de máximo e mínimo dos espectros são identificados e enumerados, por exemplo, o mesmo número dado para um mínimo no espectro clássico deve ser usado para o mínimo equivalente no espectro dispersivo. Quanto mais pontos marcados nos espectros melhor será a relação de conversão pixel energia, a qual pode ser assumida com um polinômio de até 3ª ordem (em geral o ajuste é linear, 1ª ordem). Obviamente todo esse procedimento é desnecessário para as medidas feitas no modo XAS clássico.

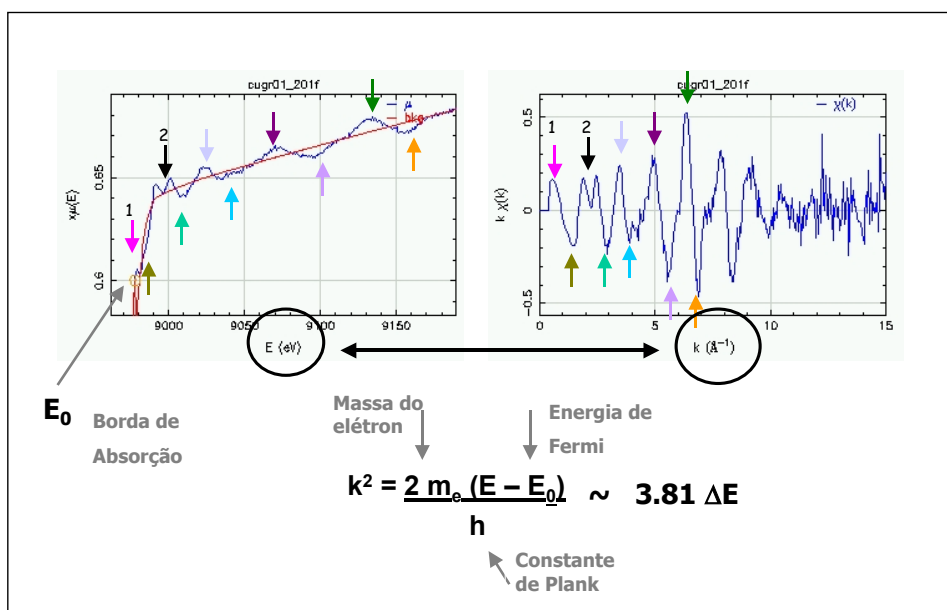


Figura 88: Representação gráfica da conversão do espectro XAS do espaço real (E) para o espaço recíproco (k) usando a Eq. 14.

2) Correções de linha de base foram feitas para obter a contribuição oscilatória do coeficiente de absorção atômica normalizada, ou seja, a probabilidade de absorção do fotoelétrons emitido pelos N vizinhos localizados a distâncias R sem contar as contribuições do átomo isolado μ_0 . Erros nessa etapa do processo conferem efeitos parasita nas próximas

etapas do tratamento de dados, tais como: sinal ruidoso para altos valores de k , distorções para baixos valores de R na transformada de Fourier, etc.

3) Determinação da posição da borda de absorção (E_o) pelo método de derivada segunda.

4) Definição dos intervalos correspondentes aos sinais XANES e EXAFS. Em geral, os primeiros 50 eV após a borda de absorção do espectro (região XANES) são descartados, restando somente o sinal EXAFS.

5) A abscissa do sinal EXAFS é então convertida do espaço real (energia E) para o espaço recíproco (vetor de onda k) através da Eq. 14. A Figura 88 apresenta gráficos representativos para esta etapa do tratamento de dados.

6) O sinal EXAFS é submetido a uma transformada de Fourier numa região delimitada por uma função de empacotamento – “janela” (intervalo e forma bem definidos). A transformada de Fourier de uma função seno infinita é uma função delta centrada no valor correspondente a frequência da função seno (ver Figura 89). A limitação do sinal (pois é impossível um sinal experimental infinito) desencadeia uma série de distorções a função transformada (veja Figura 89) decorrentes dos efeitos de borda do sinal, as quais devem ser

minimizadas. Assim, a escolha de uma janela que cause as menores distorções do sinal é fundamental para um bom tratamento de dados EXAFS. Nessa tese funções Hanning foram usadas como janelas.

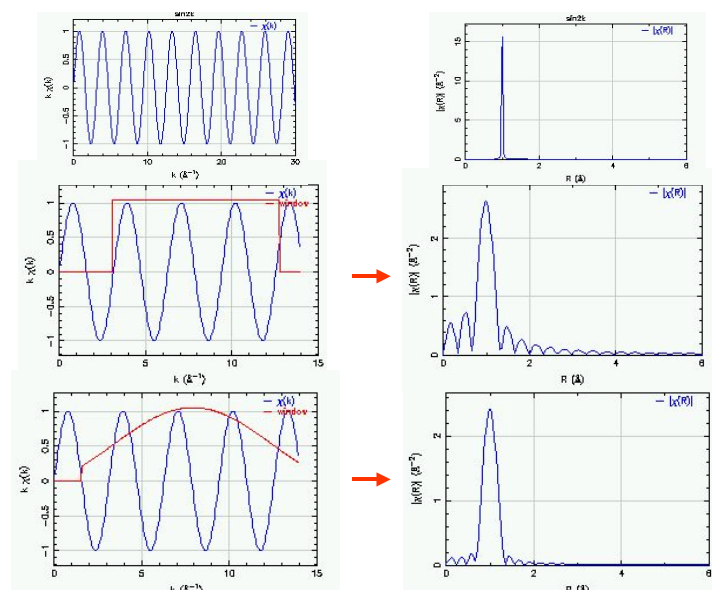
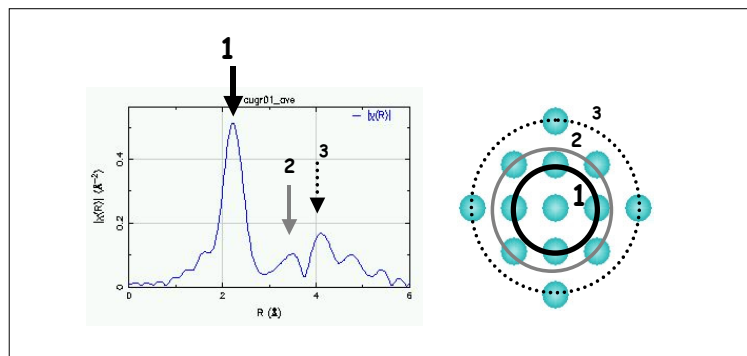


Figura 89: Funções transformada de Fourier de um sinais senoidais: infinito e limitado por funções de empacotamento (janelas).

7) Novamente, a função transformada de Fourier é aplicada ao sinal, mas agora delimitada a um intervalo que define as contribuições provenientes da primeira, segunda ou até mesmo terceira esfera de coordenação. O resultado dessa etapa do tratamento de dados da origem ao sinal EXAFS filtrado, à partir do do qual são feitas as simulações teóricas, que devem considerar todas as esferas de coordenação selecionadas. A Figura 90 mostra as contribuições de cada esfera de coordenação à transformada de Fourier do sinal EXAFS.

Nessa tese somente foram consideradas as contribuições de primeiros vizinhos, pois limitações técnicas do intervalo espectral possível durante as medidas e a atenuação das oscilações EXAFS devido existência da componente interfacial nas amostras nanocristalinas e ao alto grau de desordem nas amostras amorfas não permitiram separar corretamente as contribuições das outras esferas de coordenação.

Figura 90: Representação gráfica das contribuições das esferas de coordenação à função transformada de Fourier do sinal EXAFS.



8) O sinal EXAFS simulado é obtido usando a Eq. 15, onde a amplitude (A_i) e

defasagem total (ϕ_i) da onda retroespalhada associada ao fotoelétron emitido são obtidos por cálculos *ab initio* usando o modelo de ondas esféricas e o programa FEFF [112]. Nas medidas em função da pressão as funções A_i e ϕ_i são determinadas experimentalmente a partir do sinal EXAFS filtrado obtido à pressão ambiente. Para isso, são necessárias informações cristalográficas (número de coordenação e distância interatômica) do composto presente na amostra em condições normais de pressão e temperatura.

9) Os ajustes são realizadas obedecendo alguns critérios importantes que definem o significado físico dos valores obtidos como resultado. O número de variáveis independentes é um desses critérios. Definido pelo parâmetro de Niquist [179], o limite de parâmetros ajustáveis deve ser respeitado para minimizar os desvios nos resultados provenientes de correlações entre as variáveis. Outros cuidados são levados em consideração, tais como a fixação das variáveis ligadas aos fenômenos de origem eletrônica (comprimento de correlação eletrônico) e determinação de vínculos para as outras variáveis.

ANEXO III: Análises complementares da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$

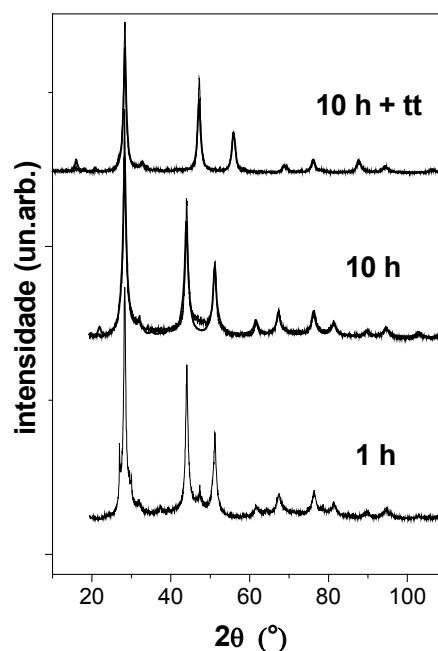
Medidas de difração de raios-X

A amostra $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foi preparada por um dos estudantes de mestrado do LSCM (S. M. de Souza) e alguns dos resultados apresentados a seguir (XRD e DSC) serão explorados em detalhes em sua dissertação. Vale ressaltar que um artigo sobre este assunto foi redigido pelo grupo e encontra-se em fase de julgamento para publicação em revista indexada de circulação internacional.

A Figura 91 mostra os padrões XRD da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 1 h e 10 h (antes e depois do tratamento térmico). Como o leitor pode observar o produto final neste caso foi uma liga cristalina e, apesar deste capítulo ser dedicado a ligas amorfas, pede-se licença para apresentar os resultados obtidos para esta liga, pois ilustra de maneira muito clara as consequências da variação de concentração de seus componentes (Se e Ga) na liga resultante.

O padrão XRD da amostra moída 1 h apresenta os picos de difração mais intensos em posições 2θ completamente diferentes daquelas referentes aos elementos puros Ga e Se. Entretanto, alguns dos picos menos intensos (não identificados à liga Ga-Se) sugerem a presença de uma pequena porção de Se não reagido. O padrão de difração da amostra moída 10 h mostra que a liga Ga-Se formada é estável e que esta coexiste com uma liga amorfa, como sugere o aumento na linha de base em $2\theta \approx 42^\circ$.

Figura 91: Padrões XRD da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 1 h e 10 h (antes e depois do tratamento térmico). As linhas sobrepostas representam os padrões ajustados usando o método Rietveld.



O difratograma da amostra moída 10 h foi comparado com todos aqueles compilados no banco de dados JCPDS e o que melhor se ajustou foi o da fase Ga_2Se_3 com estrutura monoclinica (cartão JCPDS nº 44-1012), grupo espacial Cc e parâmetros de rede $a = 6.661 \text{ \AA}$, $b = 11.652 \text{ \AA}$, $c = 6.649 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 108.8^\circ$. Logo, o padrão XRD da amostra moída 10 h foi ajustado pelo método de Rietveld usando dados cristalográficos (não fornecidos pelo JCPDS) extraídos da Ref. [ICSD cartão nº 35028]. O resultado do refinamento dos parâmetros cristalográficos ajustados foi $a = 6.683$, $b = 11.575$ e $c = 6.629 \text{ \AA}$ com $\beta = 109,1^\circ$.

O padrão ajustado pode ser visto na Figura 91 (sobreposto ao experimental) e a concordância apresentada foi muito boa, exceto pelo fato do ajuste não incluir a fase amorfa presente e, então, apresentar pequenos desacordos em $2\theta \approx 25^\circ$ e 42° . A contribuição da difração decorrente da fase amorfa foi estimada em aproximadamente 9 %.

Os picos de difração da fase Ga_2Se_3 identificada no padrão da amostra moída 10 h parecem bastante largos, sugerindo tamanhos de cristalitos muito pequenos (da ordem de alguns nanômetros). Logo, calculou-se as dimensões físicas dos cristalitos aplicando os valores de largura de linha a meia altura extraídos do processo de refinamento por Rietveld na Eq.3. O ajuste sugere tamanhos médios de cristalito de 7 nm submetidos a deformações da ordem de 2 %.

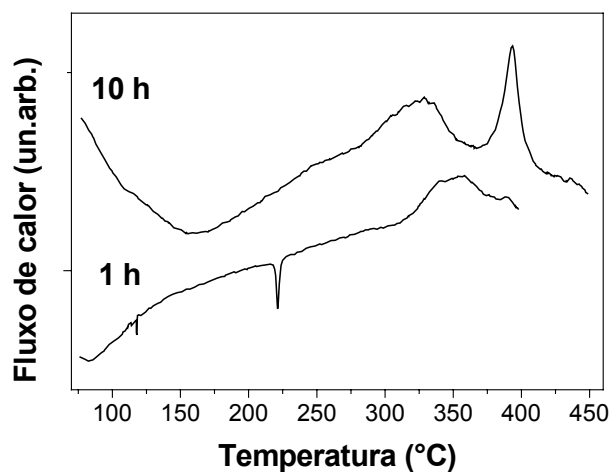
A mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 10 h foi submetida a um tratamento térmico a 450°C por 6 h com o intuito de eliminar a componente amorfa, testar a estabilidade da fase Ga_2Se_3 e melhorar sua cristalinidade. A escolha da temperatura foi feita com base nas medidas DSC, mostradas a seguir. O padrão XRD da amostra tratada termicamente é mostrado na Figura 91, juntamente com seu padrão ajustado. Comparando os padrões antes e depois do tratamento térmico pode-se afirmar que não houve transformação de fase e que a cristalinidade da amostra melhorou (picos de difração mais estreitos). Além disso, não existem mais discrepâncias entre os padrões experimental e ajustado, sugerindo a cristalização da componente amorfa.

Os resultados do ajuste do padrão da amostra tratada foram: $a = 6.657 \text{ \AA}$, $b = 11.602 \text{ \AA}$, $c = 6.651 \text{ \AA}$, e $\beta = 109.1^\circ$. Note que os valores obtidos se aproximam muito daqueles apresentados nos bancos de dados, salvo para o ângulo β , sugerindo a recuperação dos parâmetros cristalográficos com o tratamento térmico, mas permanecendo com uma estrutura ligeiramente distorcida. O tamanho médio de cristalito para a amostra tratada é de 10.5 nm com deformações de 1.8 %, sugerindo o crescimento de grãos e redução na deformação estrutural com o tratamento térmico.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura

A Figura 92 mostra as curvas DSC para a mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 1 h e 10 h. A curva da amostra moída 1 h apresenta um pico endotérmico em 220°C e uma banda exotérmica larga entre $325 - 375^\circ\text{C}$. O pico endotérmico pode ser atribuído a fusão do Se trigonal, em acordo com as observações feitas por XRD. A banda exotérmica, entretanto parece estar relacionada com efeitos de eliminação de defeitos e/ou relaxação estrutural da fase cristalina Ga_2Se_3 . A curva DSC da amostra moída 10 h apresenta apenas sinais exotérmicos entre $150 -$

450 °C, que podem ser divididos em duas contribuições: uma banda larga (semelhante àquela



vista na amostra moída 1 h) e um pico estreito (centrado em 400 °C). A ausência da fusão do Se implica na completa transformação do Se trigonal e o pico exotérmico estreito sugere a formação de uma fase amorfa, como mencionado na análise XRD.

Figura 92: Curvas DSC da mistura $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ moída 1 h e 10 h.

Considerando que amostra tratada térmicamente (a 450 °C) não apresentou mudanças de fase, a banda larga exotérmica pode ser associada à eliminação de defeitos e/ou relaxação estrutural da fase cristalina Ga_2Se_3 . A variação de entalpia desta reação foi de 1.98 kJ mol^{-1} , enquanto que para a cristalização da componente amorfa (pico estreito) o valor calculado foi 0.58 kJ mol^{-1} .

ANEXO IV: Análises complementares da liga Ga₅₀Se₅₀

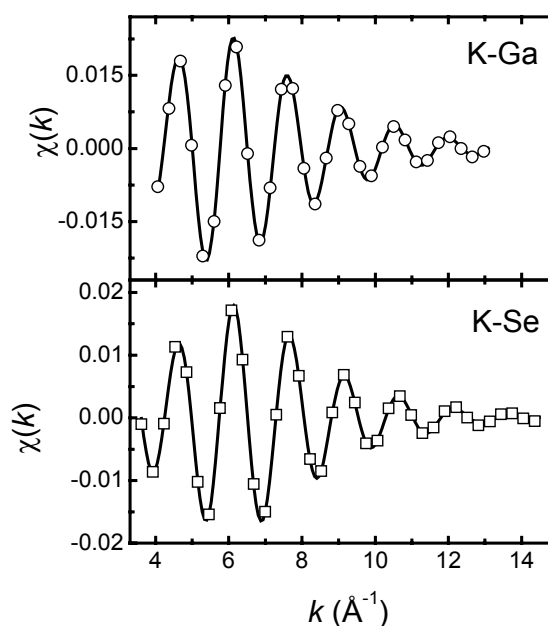
As medidas XAS foram feitas através da aprovação do projeto XAS/998-01 (usando a linha DB04 do LNLS), já as medidas XRD foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. P. Jovary (usando a linha BW5 do laboratório sincrotron HASYLAB em Hamburgo, Alemanha). Vale ressaltar que, como fruto dessa colaboração nacional/internacional, um artigo sobre este assunto foi publicado em revista indexada de circulação internacional [180].

Medidas de absorção de raios-X

A Figura 93 mostra as oscilações EXAFS filtradas $\chi(k)$ da mistura Ga₅₀Se₅₀ moída 15 h obtidas tanto na borda K do Se quanto na do Ga. A partir das oscilações EXAFS não filtradas, selecionadas nos intervalos 3.8 – 14.3 Å⁻¹ (Ga) e 3.4 – 14.3 Å⁻¹ (Se), as funções transformada de Fourier foram obtidas e destas extraiu-se as funções $\chi(k)$. Para isso foram usadas funções de Hanning como função peso, durante o processo de tratamento de dados usando o programa WinXAS97. Uma vez que os sinais são de boa qualidade, estes foram ajustados com funções de distribuição Gaussiana para representar as ligações heteropolares e homopolares. Também foram usados cumulantes de 3ª ordem para investigar a existência de camadas assimétricas. As fases e amplitudes necessárias para realizar os ajustes das contribuições heteropolares e homopolares foram obtidas a partir de cálculos *ab initio* usando o método de ondas esféricas e o programa FEFF [112].

Figura 93: Oscilações EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais (linhas) e ajustadas (símbolos) da mistura Ga₅₀Se₅₀ moída 15 h.

Os resultados dos ajustes nas bordas k do Se e do Ga podem ser vistos na Figura 93. Os parâmetros estruturais extraídos destes ajustes são mostrados na Tabela 17. Duas observações importantes podem ser feitas com base nesses resultados: primeiro, o limite superior da primeira esfera



de coordenação é muito bem definido e a contribuição de vizinhos mais distantes é desprezível; segunda, a excelente qualidade do ajuste mostrada na Figura 93 só foi atingida quando foram consideradas contribuições dos pares homopolares Se-Se na primeira esfera de coordenação. Este fato indica que a ordem estrutural local da fase GaSe amorfa produzida por SM é diferente daquela observada para os compostos cristalinos, pois nenhuma das fases cristalinas possui pares Se-Se na primeira esfera de coordenação. Esta interpretação é reforçada pela possível existência da linha Raman em 235 cm^{-1} (modo $A1$ do Se_n) no espectro da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h (Figura 78). Entretanto, os resultados DSC dessa amostra não apresentaram nenhuma evidência de Se nem na forma cristalina, nem amorfa. Portanto, de acordo com esses resultados pode-se concluir que a liga amorfa feita por SM é diferente até mesmo do GaSe líquido estudado por difração de nêutrons e dinâmica molecular, fato este que pode ser atribuído ao método de preparação, pois através da SM muitos defeitos, discordâncias e vacâncias são gerados na estrutura resultante. Porém, vale ressaltar que estruturas de outros materiais vítreos, como $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{Ge}_x\text{Se}_y\text{Zn}_z$, também apresentam através de medidas EXAFS, as ligações homopolares Se-Se na primeira esfera de coordenação [181].

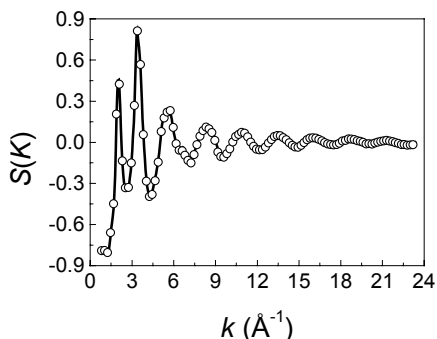
EXAFS				
Pares	Ga-Ga	Ga-Se	Se-Ga	Se-Se
N	1.6	2.4	2.4	1.5
$R\text{ (Å)}$	2.39	2.46	2.46	2.40
$\sigma^2\text{ (Å}^2 \times 10^{-2})$	1.26	0.62	0.62	1.78
RMC				
Pares	Ga-Ga	Ga-Se	Se-Ga	Se-Se
N	1.2	2.5	2.5	1.3
$R\text{ (Å)}$	2.42	2.42	2.42	2.42

Tabela 18: Parâmetros estruturais da fase GaSe amorfa obtida da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h.

Ajuste RMC do padrão XRD

A Figura 94 mostra o fator de estrutura $S(k)$ obtido a partir do padrão de XRD de alta resolução da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h. A energia do feixe usado foi de 121.3 keV ($\lambda=0.102\text{Å}$) e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. O fator de estrutura medido é muito parecido com aquele obtido para o GaSe líquido [182, 183], mas apresenta diferenças importantes. Os dois primeiros picos para a liga amorfa deste estudo são mais estreitos e melhor definidos, o segundo pico localizado em 3.3 Å^{-1} ,

enquanto que para a fase líquida [182, 183] este aparece em 3.0 \AA^{-1} , já o terceiro pico da fase amorfa apresenta um ombro em 6.7 \AA^{-1} que não é observado para a fase líquida.



Estas observações na região de médios k indica que a estrutura local da fase GaSe amorfa é realmente diferente daquela descrita para a fase GaSe líquida, como já havia sido mostrado por EXAFS e RS.

Figura 94: Fatores de estrutura $S(k)$ experimental (linhas) e ajustado por RMC (símbolos) para a da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h.

A função $S(k)$ foi modelada por Monte Carlo reverso (RMC) usando células cúbicas com 1600 e 12800 átomos. A densidade média usada foi $\rho_0 = 0.03907 \text{ átomos \AA}^{-3}$, valor extraído do ajuste linear $(-4\pi\rho_0 r)$ da região inicial da função $G(r)$. A distância mínima entre os átomos de 2.18 \AA também foi extraída da função $G(r)$. Todos os ajustes foram feitos considerando átomos inicialmente dispostos de forma aleatória nas células cúbicas. Então as seguintes seqüências de ajustes foram feitos:

(i) Simulações de esferas rígidas sem dados experimentais para evitar efeitos de memória da configuração inicial nos resultados.

(ii) Ajustes sem vínculos (agora incluindo os dados experimentais). Os resultados mostraram os três fatores de estrutura parciais e as funções correlação de pares praticamente idênticas, os quais podem ser considerados como combinação linear das quantidades parciais verdadeiras. Vale mencionar aqui que, como nenhuma informação preliminar e nem mesmo o tamanho dos átomos podem ser diferenciados neste passo, números de coordenação adequados não podem ser obtidos.

(iii) Ajustes com vínculos. Usando os resultados EXAFS como parâmetros de partida, com uma certa liberdade de variação, um bom ajuste foi alcançado como mostra a Figura 94. É interessante notar que os valores obtidos por EXAFS e RMC apresentam boa concordância (ver Tabela 17), especialmente considerando que os dados EXAFS possuem um erro de aproximadamente 0.5 átomos no número de coordenação parcial e 0.02 \AA nas distâncias interatômicas.

(iv) Ajustes foram refeitos desde o início desconsiderando as contribuições dos pares Se-Se e, a exemplo do que fora observado por EXAFS, o ajuste não foi satisfatório.

A Figura 95 mostra as funções parciais $G_{ij}(r)$ da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h extraídas dos fatores de estrutura parciais $S_{ij}(k)$. Novamente, diferenças importantes entre essas funções da fase amorfa e aquelas da fase líquida [46,47] puderam ser constatadas. Antes se deve atentar aos seguintes pontos:

(i) Tanto os estudos de difração de nêutrons [182] quanto dinâmica molecular [183] foram feitos a temperaturas elevadas ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e existem muitos sistemas que apresentam mudanças substanciais quando próximos a sua fusão (água e Si, por exemplo)

(ii) RMC é uma ferramenta menos sofisticada quando se trata de estudos com o mínimo de informações preliminares (densidade, diâmetro de esfera rígida, etc.); entretanto, a piora na qualidade do ajuste após a introdução de vínculos adicionais sugere que estes vínculos não têm significado físico. Isto é o que acontece com os resultados do ajuste da fase GaSe amorfa se forem forçados os números de coordenação obtidos nas simulações por dinâmica molecular [183].

(iii) A tentativa de ajustar os dados EXAFS da fase GaSe amorfa com os valores reportados para a fase líquida usando dinâmica molecular foi insatisfatória. Isto leva a crer que as funções parciais $G_{ij}(r)$ obtidas por RMC são diferentes daquelas obtidas por dinâmica molecular [18].

Os três primeiros picos da função $G_{\text{Ga-Se}}(r)$ da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h são vistos em 2.42 Å, 3.89 Å e 5.89 Å, posições semelhantes daquelas encontradas para o composto GaSe cristalino. O primeiro pico da função $G_{\text{Se-Se}}(r)$ aparece em 2.42 Å, indicando que existem pares Se-Se na primeira esfera de coordenação da fase GaSe amorfa produzida por SM, em acordo com os resultados EXAFS. Vale lembrar que nem o GaSe cristalino, nem a fase líquida possuem pares Se-Se na primeira esfera de coordenação.

As posições do primeiro e segundo picos das funções $G_{ij}(r)$ obtidas por RMC correspondem a um ângulo médio de 107° para os quatro tipos de ligação (Ga-Ga-Ga, Se-Se-Se, Ga-Se-Se, Ga-Ga-Se). Como este valor coincide com o ângulo de um tetraédro perfeito (109.5°) e as somas $N_{\text{Ga-Ga}}+N_{\text{Ga-Se}}$ e $N_{\text{Se-Ga}}+N_{\text{Se-Se}}$ apresentam valores próximos a 4, pode-se concluir que a fase GaSe amorfa produzida por SM possui unidades tetraédricas (distorcidas) com tendência de formação de pares homopolares Se-Se. A semelhança entre os fatores de estrutura da fase GaSe amorfa produzida por SM e do Si amorfo [184] mostram que são grandes as evidências de unidades tetraédricas na fase GaSe amorfa.

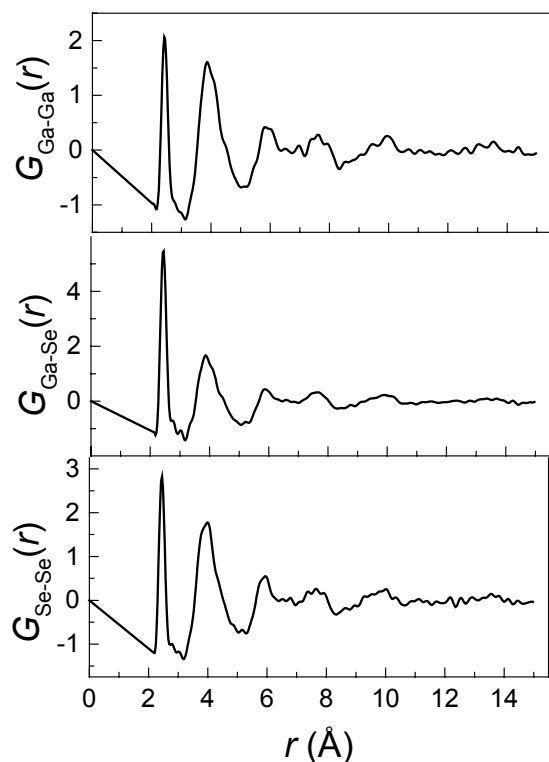


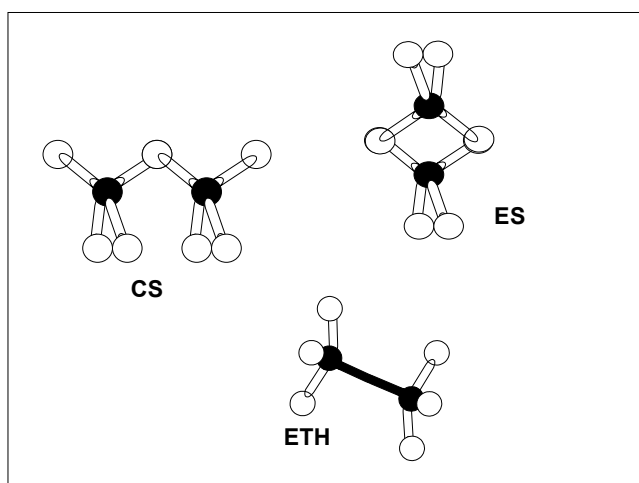
Figura 95: Funções distribuição radial parciais $G_{ij}(r)$ da mistura $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ moída 15 h.

A diferença entre as distâncias de ligação Ga-Ga e Ga-Se é muito pequena (0.08\AA) e se aproximam muito do valor encontrado em relatos do Se amorfo [185]. Como a resolução espacial é igual a π/k_{max} , o fator de estrutura deveria ser medido até 40 \AA^{-1} para se poder extrair informações mais precisas para a primeira esfera de coordenação. Também é importante destacar que os comprimentos de espalhamento de nêutrons dos elementos Ga ($b = 7.288$

fm) e Se ($b = 7.970$ fm) devem fornecer praticamente a mesma informação. Outras técnicas que poderiam ser usadas são terrivelmente dispendiosas (difração de nêutrons com substituição isotópica) ou também tem resolução espacial limitada pelo valor de k_{max} (difração de raios-X anômalos).

ANEXO V: Medidas Raman das ligas $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=20$ e 30)

A estrutura de ligas amorfas, bem como fases líquidas, de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ vêm sendo extensivamente estudadas por várias técnicas experimentais, tais como difração de nêutrons (ND), XRD, EXAFS e espectroscopia Raman [186-187]. Do ponto de vista teórico, simulações por dinâmica molecular (MD) [188] e RMC [18] têm sido reportadas afim de melhor entender a ordem de curto alcance (SRO) desses líquidos e amorfos considerando dois modelos. O primeiro deles assume distribuições aleatórias para as ligações determinadas pelos números de coordenação local e composição químicos. No segundo modelo, existe uma forte SRO e a estrutura é formada por unidades estruturais básicas (Figura 96), tais como: tetraédros ligados pelo vértice (*corner-sharing*: CS) e bitetraédros ligados pelas arestas (*edge-sharing*: ES). A



distribuição destas unidades da origem à ordem de médio alcance (IRO), correlações entre 5 e 6 Å, cuja assinatura é o aparecimento de um pré-pico (*first sharp diffraction peak*: FSDP) nos difratogramas de ND ou XRD.

Figura 96: Tetraédros ligados pelo vértice (*corner-sharing*: CS), bitetraédros ligados pelas arestas (*edge-sharing*: ES) e unidades tipo-etano (ETH).

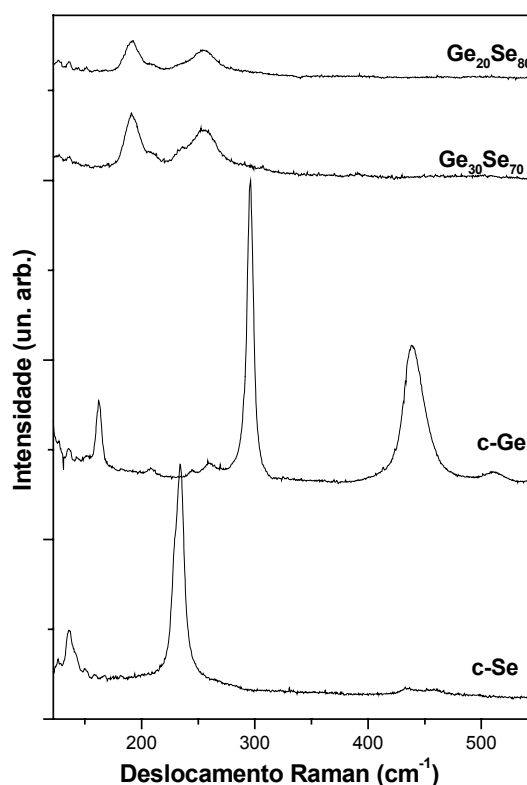
A maioria dos estudos publicada sobre este assunto refere-se a amostras produzidas pelo processo de solidificação rápida (RSP). Nestas ligas foram reportadas unidades ES e CS e uma pequena (quase nula) contribuição dos pares homopolares (Ge-Ge e Se-Se) [190]. Recentemente, amostras de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ foram produzidas por SM no LSCM e essas amostras apresentaram contribuições importantes dos pares Se-Se na primeira esfera de coordenação, sugerindo a existência de pontes de Se entre as unidades tetraédricas [191, 192]. Outros estudos estruturais de amostras $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ amorfas [193] produzidas por técnicas de RSP e evaporação a vácuo (VE), e amostras GeSe_2 produzidas por moagem mecânica (MM) também apresentaram diferenças estruturais entre as ligas produzidas por diferentes técnicas. Isto ilustra que a SRO e

IRO são altamente dependentes do método de fabricação, de modo que algumas das propriedades físico-químicas das amostras podem ser alteradas e melhoradas como desejado através da escolha adequada do método de preparação.

A Figura 97 mostra os espectros Raman dos elementos puros (c-Se e c-Ge) e das amostras $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ produzidas por SM. O espectro do c-Se apresenta as linhas Raman relativas aos fônons E' (140 cm^{-1}), E'' e A_1 (colapsados em 237 cm^{-1}) do Se trigonal (formado por cadeias Se_n). O espectro c-Ge mostra o modo triplamente degenerado do Ge (em 300 cm^{-1}) e outras linhas menos intensas em 163.5 cm^{-1} e 441.5 cm^{-1} . Uma das linhas foi atribuída a deformações simétricas das unidades Ge-O-Ge (441.5 cm^{-1}) do óxido GeO_2 , e a outra não pode ser identificada (163.5 cm^{-1}). Porém, relatos sobre ligas amorfas de GeO_2 mostram a existência de uma banda larga em baixa frequência (centrada em $\sim 50\text{ cm}^{-1}$), chamada pico de Bose, o qual estaria relacionado com a mobilidade da borda dos fônons e que também pode ser relacionado com o comprimento de correlação de uma estrutura desordenada [194]. Apesar do alto grau de pureza indicado pelo fornecedor (99.999%, Alfa Aesar), a oxidação de partículas muito pequenas de pó é um fato largamente relatado na literatura [130, 131]. Os espectros das ligas amorfas $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ produzidas por SM mostram praticamente os mesmos modos Raman-ativos: modo A_1 referente aos movimentos de respiração das unidades CS (em 195 cm^{-1}) e modo A_{1c} (companheiro) relativo aos movimentos tipo-respiração do Se nas unidades ES (em 215 cm^{-1}) [195]. A diferença de intensidades desses picos indica que essas ligas possuem as unidades tetraédricas CS como majoritárias e as unidades tetraédricas ES aparecem em pequenas quantidades. O ombro localizado em 237 cm^{-1} foi relacionado com os modos E'' e A_1 das cadeias de Se. A linha larga em 255 cm^{-1} pode ser identificada com os modos A_1 e E_2 dos anéis de Se_8 [103]. Vale destacar que há certa controvérsia sobre a observação dessas linhas Raman do Se em ligas Ge-Se amorfas produzidas por outras técnicas (RSP e VE). É importante ressaltar ainda que a linha referente às vibrações dos pares homopolares Ge-Ge (165 cm^{-1}) não foram observadas nos espectros da ligas amorfas $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, de forma que esses pares parecem não estar presentes na primeira esfera de coordenação. Este efeito é unanimidade entre todos os estudos sobre os vidros Ge-Se, indicando que os átomos de Ge tendem a se posicionar o mais distante possível de seus semelhantes, causando sua diluição na matriz amorfa.

Figura 97: Espectros Raman dos elementos de partida (c-Se e c-Ge) e das misturas $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ moídas 40 h e 50 h, respectivamente.

Com o aumento na concentração de Ge, os espectros Raman das ligas amorfas produzidas por SM apresentaram os mesmos efeitos reportados na literatura para amostras produzidas por técnicas baseadas no RSP. O mais importante deles é a redução da intensidade relativa da linha 195 cm^{-1} , ligadas com as unidades tetragonais, de modo que as contribuições das vibrações Se-Se se tornam mais importantes para o perfil vibracional da amostra. Uma atribuição alternativa para as linhas Raman em 250 cm^{-1} em ligas ricas em Ge consiste em assumir vibrações de unidades básicas tipo-etano (ETH).



Um fato bastante curioso e polêmico é a existência de óxido GeO_2 na componente c-Ge usada na mistura de partida (antes da SM). Os espectros Raman das ligas amorfas $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ não apresentaram nenhuma evidência da permanência desse óxido nas amostras após a moagem. Isto pode estar relacionado com a quebra e dispersão das partículas de óxido e/ou a formação de uma liga amorfa ternária Ge-Se-O. Até o presente momento nenhuma conclusão pode ser feita a esse respeito, mas existem relatos na literatura onde pequenas doses de oxigênio são vistas como catalisadoras da formação de ligas amorfas em determinados sistemas [130, 131].

Referências bibliográficas

- [1] S. Wojciechowski, Journal of Materials Processing Technology **106** (2000) 230-235.
- [2] H. Gleiter, Progress in Materials Sci. **33** (1989) 223-315.
- [3] H. Gleiter, Nanostruct. Mater. **1** (1992) 1.
- [4] E. A. Stern, R. W. Siegel, M. Newville, P. G. Sanders, and D. Haskel, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 3874.
- [5] Yu. A. Babanov, I. V. Golovshchikova, F. Boscherini, T. Haubold, and S. Mobilio, Physica B **208&209** (1995) 140.
- [6] C. Hausleitner, J. Hafner, Phys. Rev. B **45**, 128 (1992).
- [7] T. Fukunaga, N. Watanabe, K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids **61-62**, 343 (1984).
- [8] R.L. McGreevy, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 877 (2001).
- [9] Y. Wang, O. Matsuda, K. Inoue, O. Yamamuro, T. Matsuo, and K. Murase, J. Non-Cryst. Solids **232-234** (1998) 702.
- [10] H. Takeuchi, O. Matsuda, and K. Murase, J. Non-Cryst. Solids **238** (1998) 91.
- [11] S.B. Lague, A.C. Barnes, A.D. Archer and W.S. Howells, J. Non-Cryst. Solids **205-207** (1996) 89.
- [12] J.M. Holender and M.J. Gillan, Phys. Rev. B **53** (1996) 4399.
- [13] J.M. Holender and M.J. Gillan, J. Non-Cryst. Solids **205-207** (1996) 866.
- [14] A. Tonejc, D. Duzovic, A.M. Tonejc, Mater Sci and Engng **A134** (1991) 1372-1375.
- [15] A. Tonejc, M. Stubicar, A.M. Tonejc, K. Kosanovic, B. Subotic, I.J. Smit, Mater Sci Lett **13** (1994) 519-520.
- [16] C.C. Koch, Internat J Mechanochem and Mech Alloying **1** (1994) 56-67.
- [17] R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, Metall. Trans. **A19** (1988) 2867-2874.
- [18] D.R. Maurice, T.H. Courtney, Metall Trans **A21** (1990) 289-303.
- [19] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. **46** (2001) 1-184.
- [20] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev, Mater Sci and Engng **A151** (2001) 151-158.
- [21] T.A. Grandi, V.H.F. dos Santos, J.C. de Lima, Solid State Commun. **110** (1999) 673-677
- [22] U. Herr, *Diploma Thesis, University of the Saarland*, FB 12.1 (1985).

- [23] H.E. Schaefer, W. Eckert, O. Stritzke, R. Wurschum and W. Templ, *Positron Annihilation*, World Scientific Publ. Co., Singapura (1989) p. 79.
- [24] T. Nasu, K. Nagaoka, T. Sekiuchi, M. Sakurai, T. Fukunaga, F. Itoh, K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **117** (1990) 725-728.
- [25] Y.A. Babanov, A.F. Sidorenko, A.V. Ryazhkin, V.R. Shvetsov, M. Magini, J. Mossinger, H. Kronmuller, *J. Physique IV* **7** (1997) 765-766.
- [26] C.K. Lin, S.W. Liu, P.Y. Lee, *Metal. Mater Trans A – Phys. Metal. Mater. Sci.* **32** (2001) 1777-1786.
- [27] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A. Mukherjee, H. Gleiter, *Acta Materialia* **53** (2005) 1-40.
- [28] D. Gazzillo, G. Pastore and S. Enzo, *J. Phys.: Condens. Mater.* **1** (1989) 3469.
- [29] L. Pusztai, *J. Non-Cryst. Solids* **227** (1998) 88-95.
- [30] A. Ingale and K. C. Rustagi, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7197-7204.
- [31] L.A. Falkovsky, J. Camassel, *Physica B* **284-288** (2000) 1145-1146.
- [32] A.V. Korznikov, Z. Pakiel, K.J. Kurzydowski, *Scripita Materialia* **45** (2001) 309-315.
- [33] H.D. Alamdari, S. Boily, M. Blouin, A. Van Neste, R. Schulz, *Metastable, Mechanical Alloyed Mater, Pts 1 and 2 Mater Sci Forum* **343-3** (2000) 909-917.
- [34] R. Radoi, P. Fernandez, J. Piqueras, M.S. Wiggins, J. Solis, *Nanotech.* **14** (2003) 794-798.
- [35] A.L. Kolesnikova, I.A. Ovid'ko, A.E. Romanov, *Phys. Solid State* **41** (1999): 1491-1493.
- [36] H. Gleiter, *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 79-90.
- [37] S.C. Tjong, H. Chen, *Mater Sci and Engng R-Reports* **45** (2004) 1-88.
- [38] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 9085-9089.
- [39] R.W. Siegel, GJ Thomas, *Ultramicroscopy* **40** (1992) 376-384.
- [40] Y.H. Zhao, K. Lu, T. Liu, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 11117-11120.
- [41] P.J. Schilling, J.H. He, E. Ma, *J. Physique IV* **7** (1997) 1221-1222.
- [42] J.E. Epperson, R.W. Siegel, J.W. White, T.E. Klippert, A. Naraynasamy, J.A. Eastman and F. Trouw, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **132** (1989) 15.
- [43] G.E. Korth, R.L. Willianson, *Metal. Mater. Trans. A – Phys. Metal. Mater. Sci.* **26** (1995) 2571-2578.
- [44] O. Stritzke, R. Wurschum, W. Eckert, R. Maurer and H.E. Schaefer, *Verhandl. DPG (VI)* **23** (1988) M-26.4.

- [45] T.A. Grandi, V.H.F. dos Santos, J.C. de Lima, Solid State Commun. **112** (1999) 359.
- [46] M. Wagner, Phys. Rev. B **45** (1992) 635-639.
- [47] H. Gleiter, Phase Transitions **24-6** (1990) 15-34.
- [48] U. Herr, H. Kaps, A. Konrad, Interfacial Eff. Novel Prop. Nanomater. Solid State Phenom. **94** (2003) 85-93.
- [49] L. William, Johnson, Solid State and Mater. Sci. **1** (1996) 383-386
- [50] C. Suryanarayana, *Powder metal technologies and applications*. ASM Handbook 7, Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 80-90.
- [51] C. Kuhrt, H. Schropf, L. Schultz, E. Arzt, *Mechanical alloying for structural applications*, Materials Park, OH: ASM International, 1993. p. 269-273.
- [52] A. Calka, A.P. Radlinski, Mater. Sci. and Engng. A **134** (1991) 1350-1353.
- [53] MO Lai, L Lu, *Mechanical alloying*, Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998 p. 163-168.
- [54] C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Nour, M.A. Contreras, J.J. Moore, J. Mater. Res. **14** (1999) 377-383.
- [55] Liu L, Casadio S, Magini M, Nannetti CA, Qin Y, Zheng K. Mater Sci Forum 1997;235-
- [56] D. Gavrilov, O. Vinogradov, W.J.D. Shaw, Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10, vol. **III**. Woodhead Publishing, 1995, p. 11.
- [57] L. Takacs, Proc. and prop. of nanocryst. mater. Warrendale, PA: TMS, 1996. p. 453-464.
- [58] C. Suryanarayana, G.H. Chen, F.H. Froes, Scripta Metall. Mater **26** (1992) 1727-1732.
- [59] P.S. Goodwin, D.K. Mukhopadhyay, C. Suryanarayana, F.H. Froes, Titanium '95, vol. **3**. London: Institute of Materials, 1996. p. 2626-2633.
- [60] M. Miki, T. Yamasaki, Y. Ogino, Mater. Trans. Japan Inst Metals **33** (1992) 839-844.
- [61] Y. Chen, J.S. Williams, Mater. Sci. Forum **225-227** (1996) 881-888.
- [62] Y. Ogino, T. Yamasaki, S. Maruyama, R. Sakai, J. Non-Cryst. Solids **117-118** (1990) 737-740.
- [63] P.Y. Lee, C.C. Koch, J. Non-Cryst. Solids **94** (1987) 88-100.
- [64] W.E. Frazier, M.J. Koczak, Scripta Metall. **21** (1987) 129-134.

- [65] P.K. Ivison, N. Cowlam, I. Soletta, G. Cocco, S. Enzo, L. Battezzati, *Mater. Sci. and Engng.* **A134** (1991) 859-862.
- [66] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Johnson, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 505-512.
- [67] J.H. Weber, *Solid state powder processing*, Warrendale, PA: TMS, 1990 p. 227-239.
- [68] H. Kimura, M. Kimura, *Solid state powder processing*, Warrendale, PA: TMS, 1990 p. 365-377.
- [69] C.H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga, U. Mizutani, *Japan J. Appl. Phys.* **29** (1990) 540-544.
- [70] C.C. Koch, *Mater. Trans. Japan Inst. Metals* **36** (1995) 85-95.
- [71] G.M. Wang, S.J. Campbell, A. Calka, W.A. Kaczmarek, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 1461-1467.
- [72] T.H. Courtney, Z. Wang, *Scripta Metall. Mater.* **27** (1992) 777-782.
- [73] S. Saji, S. Abe, K. Matsumoto, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 367-374.
- [74] W. Guo, S. Martelli, F. Padella, M. Magini, N. Burgio, E. Paradiso, U. Franzoni, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 139-46.
- [75] T. Klassen, M. Oehring, R. Bormann, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 47-52.
- [76] G.H. Chen, C. Suryanarayana, F.H. Froes, *Metall. Mater. Trans. A* **26** (1995) 1379-1387.
- [77] P.S. Goodwin, C.M. Ward-Close, *Mater. Sci. Forum* **179-181** (1995) 411-418.
- [78] C. Suryanarayana, *Intermetallics* **3** (1995) 153-160.
- [79] P.S. Goodwin, *Mechanical alloying for structural applications*, Materials Park, OH: ASM International, 1993. p. 149-155.
- [80] R.P. Andreas, R.S. Averback, W.L. Brown, L.E. Brus, W.A. Goddard, A. Kaldor, *et al* , *J. Mater. Res.* **4** (1989) 740.
- [81] S. Kashu, E. Fuchit, T. Manabe, T. Hayashi, *Japan J. Appl. Phys.* **23** (1984) 1190.
- [82] T. Takagi, *Z. Phys.* **D3** (1986) 272.
- [83] R. Birringer, *Diploma Thesis, University of the Saarland*, FB 12.1 (1985).
- [84] R.A. Roy and R. Roy, *Abstracts, Materials Research Society Annual Meeting, Boston, Massachusetts* (1982) p. 377 EF 117.
- [85] Z. Strnad, *Glass Ceramic Materials*, Elsevier London (1986) p. 161.
- [86] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65.

- [87] R.L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simulation*. **1** (1988) 359-367.
- [88] C.N. J. Wagner, *Liquid Metals*, New York, (1972) p. 258.
- [89] S. Sasaki, *Anomalous Scattering Factors for Synchrotron Radiation Users, Calculated using Cromer and Liberman's Method*, National Laboratory for High Energy Physics, Japan, 1984.
- [90] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials (Liquid and Amorphous Solids)*, McGraw-Hill, New York (1980).
- [91] D. Gazzillo, G. Pastore and S. Enzo, *J. Phys.: Condens. Mater.* **1** (1989) 3469-3487.
- [92] E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 4836.
- [93] B. Couzinet, N. Dahan, G. Hamel, J.C. Chervin, *High Pressure Res.* **23** (2003) 409-415.
- [94] A. San Miguel, *Ph.D. Thesis*, Université Paris VI (1993).
- [95] R.A. Brand, Internal Report, Angewandte Physik, University Duisburg (1987).
- [96] O. Kubaschewski, *Iron-Binary phase diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, 1982, p.133-135.
- [97] M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, Geminuim Publ. Co., New York, 1985, p. 433-434, 502-503, 710-711, 756 e 1037-1039.
- [98] H. Nam Ok, K. S. Beak and E. C. Kim, *Solid State Commun.* **87** (1993) 1169.
- [99] P. Terzieff, *Physica* **103B** (1981) 158.
- [100] ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* (Gmchin-Institute fur Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 1995).
- [101] TAPP, version 2.2, E. S. Microware, Inc., 2234 Wade Court, Hamilton, OH 45013.
- [102] J.C. de Lima, T.A. Grandi, R.S. de Biasi, *J. Non-Crys Solids* **286** (2001) 93.
- [103] F.Q. Guo and K. Lu, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 10414.
- [104] M. Rajalakshmi and A.K. Arora, *Nanostruct. Matter.* **11** (1999) 399.
- [105] D. Nesheva, I.P. Kotsalas, C. Raptis, E. Vateva, *J. Non-Crys Solids* **224** (1998) 283.
- [106] F.Q. Guo, K. Lu, *Philos. Mag. Lett.* **77** (1998) 181.
- [107] A. A. Temperley and H. W. Lefevre, *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 85.
- [108] K.V. Reddy and S.C. Chetty, *Mat. Res. Bull.* **11** (1976) 55.
- [109] K.V. Reddy and S.C. Chetty, *Phys. Stat. Sol. (a)* **32** (1975).
- [110] H. Nam Ok, and S. W. Lee, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 4267.

- [111] A. San-Miguel, Physica B **208&209** (1995)177.
- [112] J.J. Rehr, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 5135.
- [113] H. M. Sithole, P.E. Ngoepe, K. Wright, Phys.Chem.Minerals **30** (2003) 615.
- [114] H. Fjellvag, W.A. Grosshans, W. Hönlle, A. Kjekshus, J. Mag. Mag. Mat. **145** (1995) 118.
- [115] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani, Sol. State Commun. **123** (2002) 179-184.
- [116] P.S. Thind and J.S. Gandhi, Polyhedron **5** (1986) 1629.
- [117] A.S. Lileev, Yu. D. Yagodkin, M. Reissner, W. Steiner, J.Mag. Mag. Mat (2003) *in press* (MAGMA 13935).
- [118] T. Kazuhiro, S. Yoshinori, Bull. Chem. Soc. Japan **65** (1992) 329.
- [119] X. Song, M. Bochmann, J. Chem. Soc. Dalton Trans.(1997) 2689.
- [120] P. Ranmdohr, M. Schmitt, Neues Jahrb Mineral Monatsh **6** (1955) 133.
- [121] W. Zhang, Z. Yang, J. Liu, Z. Hui, W. Yu, Y. Qian, G. Zhou, L. Yang, Mater. Res. Bull. **35** (2000) 2403.
- [122] JCPDS - *Powder Diffraction File Search Manual* (International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A.,1981).
- [123] L.C. Shcumacher, I.B. Holzhueter, I.R. Hill, M.J. Dignam, Electrochemica Acta **35** (1990) 975
- [124] J.Y. Hunag, Y.K. Wu, H.Q. Ye, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 308.
- [125] S.Nasu, K.Matsumoto, K.Hashimoto, K.Saiki, IEEETransMag **23** (1987) 2257.
- [126] Y. Ahn, E.J. Choi, S. Kim, H.N. Ok, Mat. Lett. A **50** (2001) 47.
- [127] V. Blaskov, V. Petrov, V. Rusanov, Ll.M. Martinez, B. Martinez, J.S. Muñoz, M. Mikhov, J. Mag. Mag. Mat.**162** (1996) 331.
- [128] V.H.McCann, J.B.Ward, J. Phys. Chem. Sol. **38** (1977) 991.
- [129] J. B. Renucci, *Ph. D. Thesis*, Universite Paul Sabatier, Toulouse, France (1974).
- [130] O. Bockman, T. Ostvold, G.A. Voyiatzis, G.N. Papatherodorou, Hidrometallurgy **55** (2000) 93.
- [131] J. Xu, G. Cheng, W. Yang, Y. Du, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys **29** (1996) 6227.
- [132] H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo, Intermetallics **8** (2000) 1399.
- [133] C. de las Heras, F. Agullo´ -Rueda, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 5317.
- [134] A.K. Bandyopadhyay, L.C. Ming, Phys. Rev. B **54** (1996) 12049.
- [135] H. Liu, C. Jin, Y. Zhao, Physica B **315** (2002) 210.

- [136] M.I. McMahon, C. Hejny, J.S. Loveday, L.F. Lundegaard, M. Hanfland, Phys. Rev. B **70** (2004) 054101.
- [137] G. Lucazeau, J. Raman Spectrosc. **34** (2003) 478.
- [138] R. J. Nelves and M. I. McManhon, *Semiconductor and Semimetals*, Academic, New York, Vol. **54** (1998).
- [139] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B **55** (1997) 13025.
- [140] A. Qteish, A. Munoz, J. Phys. Condens. Matter **12** (2000) 1705.
- [141] J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Muñoz, J. Zuñiga, J.P. Itié, A. Polian, P. Munsch, , Phys. Rev. B **65** (2001) 12109.
- [142] K. Kusaba, T. Kikegawa, J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 651.
- [143] R.G. Greene, H. Luo and A.L. Ruoff, J. Phys. Solids **56** (1995) 521.
- [144] J.C. de Lima, V.H.F. dos Santos, T.A. Grandi, NanoStruc. Mater. **11** (1999) 51.
- [145] K.D. Machado, J.C. de Lima, C.E.M. Campos, T.A. Grandi, A.A.M. Gasperini, Solid State Commun. **127** (2003) 477.
- [146] S. Ves, K. Strössner, M. Cardona, Solid State Commun. **57** (1986) 483.
- [147] A.C. Wright, J. Crystal Growth **203** (1999) 309.
- [148] S.S. Mitra, O. Brafman, W.B. Daniels, R.K. Crawford, Phys. Rev. **186** (1969) 942.
- [149] J.R. Ferraro, S.S. Mitra, C. Postumus, C. Hoskins, E.C. Siwiec, Appl. Spectroscopy **24** (1970) 187.
- [150] P.Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Spring-Verlag Berlin, Heidelberg New York, 2nd edition (1999).
- [151] P.S. Pizani, C.E.M. Campos, J. Appl. Phys. **84** (1998) 6588.
- [152] A.C. Wright, J. Crystal Growth **203** (1999) 309.
- [153] R. Gangadharan, V. Jayalakshimi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloys Compounds **359** (2003) 22.
- [154] N.B. Singh, D.R. Suhre, W. Rosch, R. Meyer, M. Marable, N.C. Fernelius, F.K. Hopkins, D.E. Zelmon, R. Narayanan, J. Cryst. Growth **198/199** (1999) 588.
- [155] N.B. Singh, D.R. Suhre, V. Balakrishna, M. Marable, R. Meyer, N.C. Fernelius, F.K. Hopkins, D. Zelmon, Prog. Cryst.Growth Char. **37** (1998) 47.
- [156] S. Jandl, J.L. Brebner, B.M. Powell, Phys. Rev. B **13** (1976) 686.
- [157] A. Ludviksson, L.E. Rumaner, J.W. Rogers Jr., F.S. Ohuchi, J. Cryst. Growth **151** (1995) 114.

- [158] K. Fujita, T. Izumi, K. Ohsaki, T. Tambo, H. Ueba, C. Tatsuyama, Thin Film Solids **247** (1994) 134.
- [159] S.L. Stoll, E.G. Gillan, A.R. Barron, Adv. Mater. **8** (1996) 182.
- [160] T.L. Ng, N. Maung, G. Fan, I.B. Poole, J.O. Williams, A.C. Wright, D.F. Foster, D.J. Cole-Hamilton, Chem. Vapor Deposit. **2** (1996) 185.
- [161] A. Märkl, M. von der Emde, C. Nowak, W. Richter, D.R.T. Zahn, Surf. Sci. **331–333** (1995) 631.
- [162] E. Finkman, J. Tauc, R. Kershaw, A. Wold, Phys. Rev. B **11** (1975) 3787-3791.
- [163] M. Gauthier, A. Polian, J.M. Besson, A. Chevy, Phys. Rev. B **40** (1989) 3837.
- [164] P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M.A. Hazle, R.K. Grasselli, Phys. Rev. B **33** (1986) 5421.
- [165] J.C.de Lima, K.D. Machado, V. Drago, C.E.M. de Campos, T.A. Grandi, D.M. Trichês, J.Non-Cryst. Solids **318** (2003) 121-130.
- [166] K.D. Machado, J.C. de Lima, C.E.M. Campos, T.A. Grandi, A.A.M. Gasperini, Sol. State Commun. (submetido).
- [167] K.D. Machado, J.C. de Lima, C.E.M. de Campos, T.A. Grandi, D.M. Trichês, Phys. Rev. B **66** (2002) 094205.
- [168] K. Nakamura, M. Nagumo, J.Non-Cryst. Solids **175** (1994) 238-243.
- [169] J.M. Cowley, Phys. Rev. **77** (1950) 667.
- [170] C. Hausleitner, J. Hafner, Phys. Rev. B **45** (1992) 128.
- [171] F. Zeng, F. Pan, J. Alloy Comp. **335** (2002) 181.
- [172] T. B. Massalki, *Binary alloys phase diagram*, ASM Publ., (1990), p.1211.
- [173] K.C. Hari Kumar, I. Ansara, P. Wollants, L. Delaey, J. Alloy Comp. **267** (1998) 105.
- [174] J. C. De Lima, V. H. F. dos Santos, T. A. Grandi, P. C. T. D’Ajello and A. Dmitriev, Phys. Rev. B **62** (2000) 8871.
- [175] H. Kimura, F. Takada, Wha.-Nam Myung, Mater. Sci. Eng. **97** (1988) 125.
- [176] K.D. Machado, J.C. de Lima, C.E.M. Campos, T.A. Grandi, A.A.M. Gasperini, Chem. Phys. Lett. **384** (2004) 386-390.
- [177] T.E. Faber and J.M. Ziman, Phil. Mag. **11** (1965) 153.
- [178] T. Ressler, J. Physique Coll. **7** C2 (1997).
- [179] E.A. Stern, Phys. Rev. B **48** (1993) 9825.
- [180] K.D. Machado, J.C. de Lima, C.E.M. Campos, T.A. Grandi, P. Jovary, J. Phys. Cond. Matter. **16** (2004) 581-590.

- [181] J. Choi, S.J Gurman and E.A. Davis, J. Non-Cryst. Solids **297** (2002) 156.
- [182] S.B. Lague, A.C. Barnes, A.D. Archer and W.S. Howells, J. Non-Cryst. Solids **205–207** (1996) 89.
- [183] J.M. Holender and M.J. Gillan, Phys. Rev. B **53** (1996) 4399.
- [184] S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta, P. Chieux and R. Bellissent, Phys. Rev. B **48** (1993) 7685.
- [185] P. Jovary and L. Pusztai, Phys. Rev. B **64** (2001) 14205.
- [186] I. Petri, P. S. Salmon, and H. E. Fischer, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2413.
- [187] E. Gulbrandsen, H. B. Johnsen, M. Endregaard, T. Grande, and S. Stølen, J. Solid State Chem. **145** (1999) 253.
- [188] R. L. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Simul. **1** (1988) 359.
- [189] W. Zhou, M. Paesler, and D. E. Sayers, Phys. Rev. B **43** (1991) 2315.
- [190] Y. Tani, Y. Shirakawa, A. Shimosaka, and J. Hidaka, J. Non-Cryst. Solids **293–295** (2001) 779.
- [191] K.D. Machado, J.C. de Lima, C.E.M. Campos, T.A. Grandi, P.S. Pizani, *et al*, Solid State Comm.**133** (2004) 411-416.
- [192] K.D. Machado, J.C. de Lima, C.E.M. Campos, T.A. Grandi, P.S. Pizani, J. Chem. Phys.**120** (2004).
- [193] P. Vashishta, R. K. Kalia, G. A. Antonio, and I. Ebbsjo, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 1651.
- [194] S. Sugai, H. Sotokawa, D. Kyokane and A. Onodera, Physica B**219** (1996) 293.
- [195] S. Sugai, Phys. Rev. B **35** (1987) 1345.